

Polyamic acid precursors and methods for preparing higher molecular weight polyamic acids and polyimidebenzoxazole

Publication number: JP11504369T

Also published as:

Publication date: 1999-04-20

WO9634033 (A1)

Inventor:

EP0822954 (A1)

Applicant:

US5741585 (A1)

Classification:

EP0822954 (A0)

- international: C08L79/08; C08G73/10; C08G73/22; C08L79/00;
C08G73/00; (IPC1-7): C08G73/10; C08L79/08

- european: C08G73/10Q; C08G73/22

Application number: JP19960532675T 19960424

[Report a data error here](#)

Priority number(s): WO1996US05715 19960424; US19950428815

19950424

Abstract not available for JP11504369T
Abstract of corresponding document: **US5741585**

Polyimide precursor solutions comprise an organic liquid and the reaction product of an aromatic dianhydride and an aromatic diaminobenzoxazole capped, on at least one terminal end, with a bifunctional chain extender. The bifunctional chain extender has one functional group reactive with the amine of the aromatic diaminobenzoxazole or the anhydride of the aromatic dianhydride and another functional group which does not form amic acid linkages, but which is capable of further reaction to increase the molecular weight of the polyimide precursor under conditions other than those used to react the aromatic diamine and aromatic dianhydride to form the polyimide precursor. These polyimide precursors can be converted into polyimidebenzoxazole polymers.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平11-504369

(43)公表日 平成11年(1999)4月20日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 8 G 73/10
C 0 8 L 79/08

識別記号

F I

C 0 8 G 73/10
C 0 8 L 79/08

A

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 50 頁)

(21)出願番号 特願平8-532675
(86) (22)出願日 平成8年(1996)4月24日
(85)翻訳文提出日 平成9年(1997)10月23日
(86)国際出願番号 PCT/US96/05715
(87)国際公開番号 WO96/34033
(87)国際公開日 平成8年(1996)10月31日
(31)優先権主張番号 08/428, 815
(32)優先日 1995年4月24日
(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 ザ ダウ ケミカル カンパニー
アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッドランド, アポット ロード, ダウ センター 2030
(72)発明者 ハリス, ウィリアム, ジェイ.
アメリカ合衆国, ミネソタ 48640, ミッドランド, グランドビュー コート 5106
(72)発明者 ヒアン, ウエンーファン
アメリカ合衆国, ミネソタ 48642, ミッドランド, ランターン レーン 5604
(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリアミド酸先駆物質およびポリイミドベンゾオキサゾールの合成方法

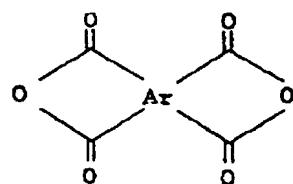
(57)【要約】

ポリイミド先駆物質溶液は、有機液体、並びに、芳香族二酸無水物と芳香族ジアミノベンゾオキサゾールとの反応生成物を含む。この反応生成物は、少なくとも一方の末端を二官能価の連鎖延長剤でキャップされている。この二官能価の連鎖延長剤は、芳香族ジアミノベンゾオキサゾールのアミンまたは芳香族二酸無水物の酸無水物と反応する1つの官能基、並びに、アミド酸結合を形成しないけれども、芳香族ジアミンと芳香族二酸無水物とを反応させてポリイミド先駆物質を形成させるための条件とは異なる条件下でさらに反応して、ポリイミド先駆物質の分子量を増大させることができるもう1つの官能基を有する。これらのポリイミド先駆物質はポリイミドベンゾオキサゾールポリマーに転化させることができる。

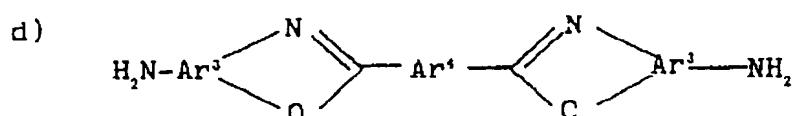
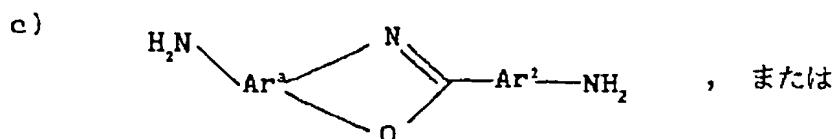
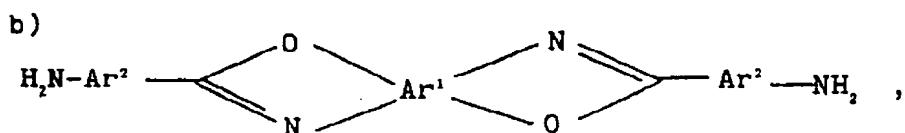
【特許請求の範囲】

1. 芳香族二酸無水物と芳香族ジアミノベンゾオキサゾールとの反応生成物を含むポリイミド先駆物質であって、この反応生成物の少なくとも1つ、けれども2つを越えない末端が二官能価の連鎖延長剤によってキャップされており、この連鎖延長剤の1つの官能基が芳香族ベンゾオキサゾールのアミンまたは芳香族二酸無水物の酸無水物と反応でき、かつ、他の官能基がアミド酸結合を形成しないけれども、芳香族ジアミンと芳香族二酸無水物とを反応させてポリイミド先駆物質を形成するための条件とは異なる条件下でさらに反応して、ポリイミド先駆物質またはベンゾオキサゾールの分子量を増大することができるポリイミド先駆物質。

2. 前記芳香族二酸無水物が下記式



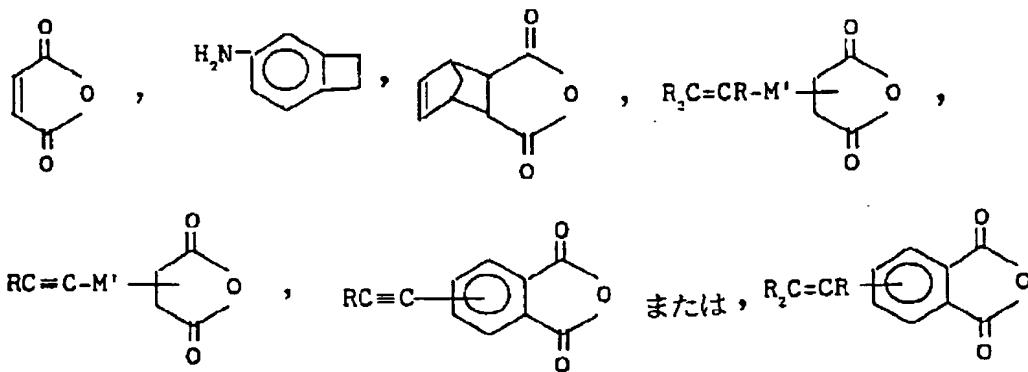
で表され、前記芳香族ジアミノベンゾオキサゾールが下記式



で表され、

ここで、 A_r 、 A_r^1 、 A_r^2 、 A_r^3 および A_r^4 は芳香族基もしくはピリジン基であり、

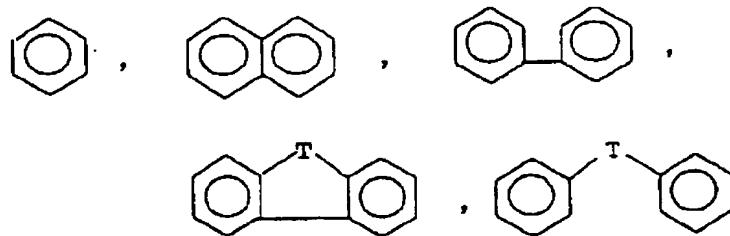
前記二官能価の連鎖延長剤は $H_2N-M-C(R)=C(R)_2$ 、 $H_2N-M-C\equiv C(R)$ 、



であり、

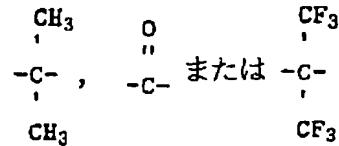
ここで、Mは二価の有機基であり、好ましくはアルキレンもしくはアリーレンであり、Rは水素、アルキル、もしくはアリールである請求項1記載のポリイミド先駆物質。

3. 前記 A_r が



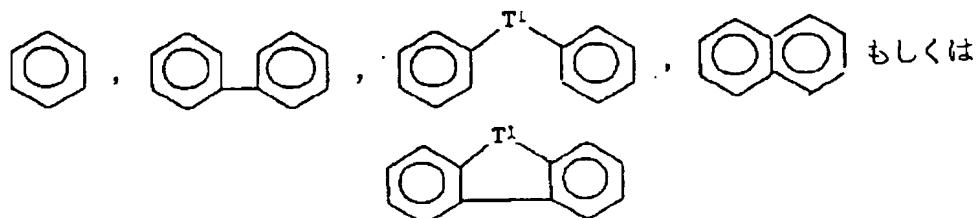
であり、

ここで、Tは $-O-$ 、アルキレン、 $-S-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、



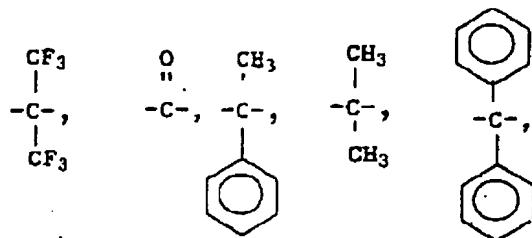
である請求項2記載のポリイミド先駆物質。

4. 前記芳香族ジアミノベンゾオキサゾールが式 (a) または式 (b) であり、
 A_r^1 が



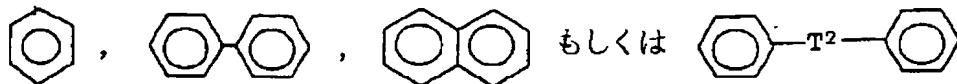
であり、

ここで、 T^1 が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-CH_2-$ 、



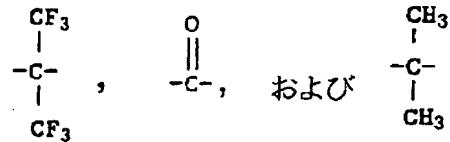
であり、

各 A_r^2 が同じかもしくは異なっていて、



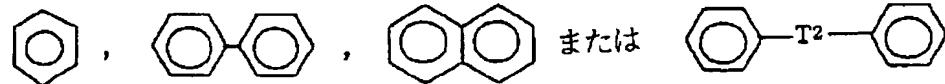
であり、

T^2 が $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-CH_2-$ 、



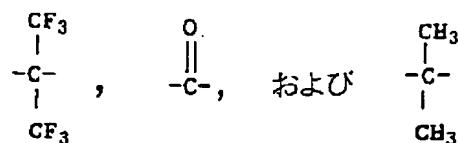
である請求項2記載のポリイミド先駆物質。

5. 前記芳香族ジアミノベンゾオキサゾールが式 (c) であり、 A_r^2 が



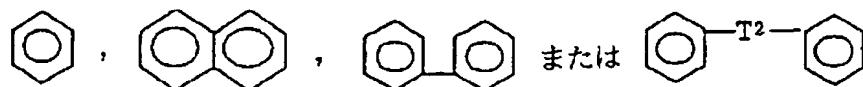
であり、

T^2 が $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-CH_2-$ 、



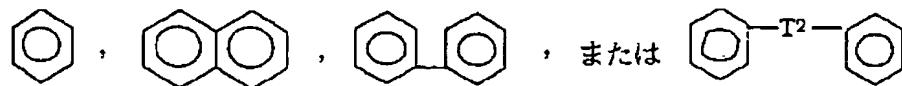
であり、

A_r^3 が



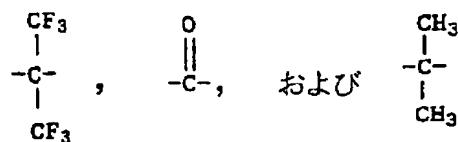
である請求項2記載のポリイミド先駆物質。

6. 前記芳香族ジアミノベンゾオキサゾールが式(d)であり、各 A_r^3 が



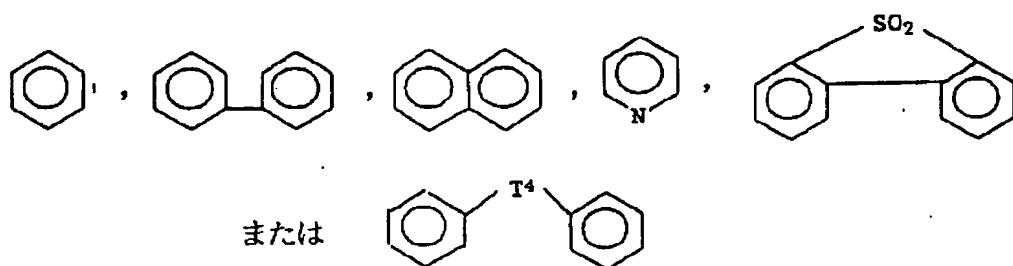
であり、

T^2 が $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-CH_2-$ 、



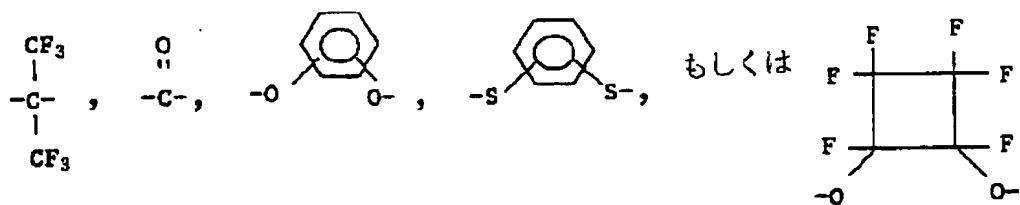
であり、

A_r^4 が



であり、

ここで、 T^4 が $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、



である請求項2記載のポリイミド先駆物質。

7. 前記ジアミノベンゾオキサゾールが、2, 6-(4, 4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1, 2-d:5, 4-d']ビスオキサゾール、5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)-ベンゾオキサゾール、5-アミノ-2-(m-アミノフェニル)-ベンゾオ

キサゾール、4, 4'-ジフェニルエーテル-2, 2'-ビス(5-アミノベンゾオキサゾール)、2, 2'-p-フェニレンビス(5-アミノベンゾオキサゾール)または2, 2-ビス(4-フェニル)ヘキサフルオロプロパン-2, 2'-ビス(5-アミノベンゾオキサゾール)である請求項1記載のポリイミド先駆物質。

8. 前記芳香族二酸無水物が、ピロメリット酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物または3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物である請求項4記載のポリイミド先駆物質。

9. 前記芳香族二酸無水物がピロメリット酸二無水物であり、ジアミノベンゾオキサゾールが5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)-ベンゾオキサゾールである請求項1記載のポリイミド先駆物質。

10. 前記二官能価の連鎖延長剤が、マレイン酸無水物、ナド酸無水物、ビニルフタル酸無水物、1, 2-ジメチルマレイン酸無水物、3-(3-フェニルエチニルフェノキシ)アニリン、フェニルエチニルアニリン、エチニルアニリン、プロパルギルアミン、アミノベンゾシクロブテン、または、アミンもしくは酸無水物反応性基によって官能化されている他の芳香族シクロブテンである請求項1

記載のポリイミド先駆物質。

11. 前記二官能価の連鎖延長剤が、マレイン酸無水物、4-アミノベンゾシクロブテン、ナド酸無水物、プロパルギルアミンおよびフェニルエチニルアニリンである請求項9記載のポリイミド先駆物質。

12. 前記ポリイミド先駆物質が、極性の非プロトン性有機液体を用いる溶液中にある請求項1記載のポリイミド先駆物質。

13. 前記有機液体が、N, N'-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロジノン、1, 3-ジメチル-5-イミダゾリジノン、N, N-ジメチルホルムアミド、1, 1, 3, 3-テトラメチル尿素またはN-シクロヘキシリピロリジノンである請求項12記載のポリイミド先駆物質溶液。

14. 前記有機液体が、極性の非プロトン性有機液体と混和性である、ポリアミド酸先駆物質の非溶剤を、0.65体積分率（極性の非プロトン性液体および混和性非溶剤の重量百分率に基づく）以下含む請求項12記載のポリイミド先駆物質溶液。

15. 前記有機液体がN-メチルピロリジノンを含む請求項14記載のポリイミド先駆物質溶液。

16. 請求項1記載のポリイミド先駆物質を-10°C~600°Cの温度に付すことにより、ポリイミド先駆物質からポリイミドベンゾオキサゾールポリマーを合成する方法。

17. 前記ポリイミド先駆物質を、(i) ポリアミド酸の少なくとも一部をポリイミドベンゾオキサゾールに転化させるのに十分な時間、160°C~280°Cの転化温度に付し、(ii) 続いて、0.1~300分間、250°C~600°Cで、転化温度よりも高いけれども、生成するポリイミドベンゾオキサゾールポリマーのガラス転移温度よりも低い温度において、

(a) 1つの温度、または、

(b) 2つ以上の逐次的により高い温度

で熱処理することにより請求項1記載のポリイミド先駆物質からポリイミドベンゾオキサゾールポリマーを合成する方法。

18. さらなる熱処理が、PA/PIBOを、(i) 350°Cを越

え、600°C未満の単一の温度に0.1~120分間、または、(ii) 250°C~400°Cのアニール温度に0.1~120分間、次に、260°C~600°Cでアニール温度よりも高い温度に0.1~120分間、加熱することを含む請求項17記載の方法。

19. 下記の工程

a) 請求項12記載のポリイミド先駆物質溶液の液体フィルムを形成すること。

b) 前記先駆物質溶液から有機液体の少なくとも一部を除くこと。および、

c) 160°C~280°Cの転化温度において5~90分間加熱すること。
を含むポリイミドベンゾオキサゾールフィルムの調製方法。

20. d) 段階c)の反応生成物を、250°C~600°Cで転化温度よりも高い温度に0.1~300分間付すこと。

をさらに含む請求項19記載の方法。

21. e) 段階d)の反応生成物PA/PIBOを、(i) 350°Cを越え600°C未満の単一の温度に0.1~120分間、または、(ii) 250°C~400°Cのアニール温度に0.1~120分間、次に、260°C~600°Cでアニール温度よりも高い温度に0.1~120分間加熱すること。

をさらに含む請求項20記載の方法。

22. 前記ポリイミド先駆物質をイミド化するために十分な温度に付す前またはその間に、液体フィルムを閉環剤によって縮合させる請求項19記載の方法。

23. 請求項22記載の方法によって作られるポリイミドベンゾオキサゾールフィルム。

24. ピロメリット酸二無水物、5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾールおよびベンゾシクロブテンをポリマーの形態で含むポリイミドベンゾオキサゾールフィルム。

【発明の詳細な説明】

ポリアミド酸先駆物質およびポリイミドベンゾオキサゾールの合成方法

本発明は、ポリイミド先駆物質、これらの先駆物質をより高分子量のポリアミド酸および／またはポリイミドベンゾオキサゾール（”PIBO”）ポリマーに転化させる方法、並びに、PIBOのフィルムおよび塗膜に関する。

ポリイミドベンゾオキサゾールの合成において、まず二酸無水物とジアミノベンゾオキサゾールとを反応させて、ポリアミド酸を形成させる。次に、アミド酸結合を閉環してイミド環を形成させることにより、ポリアミド酸をPIBOに転化させる。一般に、ポリアミド酸は、N, N'-ジメチルアセトアミドのような有機溶媒中の溶液として合成する。これまでに、PIBOの製造に有用なものとして、ごく限られた数の二酸無水物／ジアミノベンゾオキサゾールの組み合わせが公開されている。

Preston の米国特許第 4,087,409 号は、2 つの対称的なモノマーを反応させて、少なくとも 2 つの異なった複素環結合を有する実質的に直線状の複素環ポリマーを製造する方法を広く教示している。ポリアミド酸は、他の長い一覧からモノマー（例えば、2, 2' - p - フェニレンビス（5-アミノベンゼンオキサゾール）およびピロメリット酸二無水物）を選んで合成することができる。”Fibers from Ordered Benz heterocycle-Imide Copolymers,” Appl. Poly. Sym., No. 9, pp. 145-158(1969) および ”New High-Temperature Polymers, VIII Ordered Benzoxazole- and Benzothiazole-Imide Copolymers,” J. Poly. Sci., Part A-1 (1969), 7(1), pp. 283-296

の論文も参照すべきである。

”Azole Analogs of Polypyromellitimides,” Vysokomol. Soed., Vol. (A) XI II, No. 11, 1971, pp. 2565-2570, は、ポリ-[N, N' - (p, p' - アミノフェノキシフェニレン) ピロメリットイミド] の類似体を含むアゾールの合成を開示している。2, 6-ジ(p, p' - アミノフェノキシフェニル) ベンゾ[1, 2-d : 5, 4-d'] ビスオキサゾールおよびピロメリット酸二無水物から合成されるPIBOが記載されている。

ムカイ (Mukai) 他の米国特許第 4,866,873号は、2, 6-ジ(4, 4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1, 2-d : 4, 5-d']ビスオキサゾールのような特定の芳香族のtrans-ベンゾビスオキサゾールまたはtrans-ベンゾビスチアゾールジアミン、および、ピロメリット酸二無水物のような特定の芳香族の四カルボン酸二無水物を実質的に等モル量含む芳香族複素環式ポリイミドを開示している。

これらのポリアミド酸先駆物質は、アミド溶媒中で合成し、PIBOに転化させる。ポリアミド酸溶液から合成される類似のPIBOポリマーが、三菱化成株式会社 (Mitsubishi Kasei Corporation) の日本国特許出願第 2-41819号およびノザワセイイチ (Seiichi Nozawa) による"Novel Aromatic Heterocyclic Polyimide (PIBT) Having Ultra-High Modulus of Elasticity" 化学と工業 (Kagaku to Kogyo), 44(7), 1154(1991)において教示されている。

ノザワ (Nozawa) 、タヤマ (Taytama) 、キムラ (Kimura) およびムカイ (Mukai) が、the 22nd International SAMPE Technical Conference (1990年11月6日～8日開催)において発表した"Synthesis and Mechanical Properties of Novel Polyimide Containing Heterocycles"は、4, 4'-ジアミノフェニルベンゾビスチ

アゾールおよびピロメリット酸二無水物のポリアミド酸先駆物質を使用する、ある種のtrans-PIBTまたはtrans-PIBOの合成を開示している。タオカ染料製造株式会社 (Taoka Senryo Seizo K.K.) の日本国特許出願第41-42458号 (特許公報番号第 45-8435号) は、5-アミノ-2-(4-アミノフェニル)ベンゾオキサゾールのような単一のベンゾオキサゾール環を含む芳香族ジアミンおよび芳香族四カルボン酸から合成されるポリアミド酸を用いて、熱的な閉環技術を使用してポリアミド酸からPIBOを合成することを教示している。

上述のPIBOポリマーのいくつかは、纖維およびフィルムを形成しているけれども、一般に、それらは、電子産業のような用途において広く有用にするために十分な物理的および/または化学的な性質を有してはいない。

さらに、PIBOポリマーの合成に使用するポリアミド酸は、比較的低い固形

分含有量においても、高度に粘稠な溶液になることがある。例えば、高分子量のポリアミド酸をわずか7重量パーセント程度含むポリアミド酸溶液が100,000センチポアズ(cps)以上の粘度を示すことがある。フィルムのキャスティングのような従来からある技術を使用しているさまざまな用途においては、このような高い粘度は許容され、スピンドルコートのような他の用途においては、より低い粘度が必要とされ、または、望まれている。

アサヒ(Asahi)の欧州特許公開番号第0355927号は、四カルボン酸化合物、特定のジアミン化合物、および、2-ヒドロキシエチルアクリレートのようなアルコールもしくはグリシジルメタクリレートのようなエポキシ化合物から誘導される特定のポリアミド酸エステル、ポリアミド酸アミドまたはポリアミド酸塩を含む光重合性のポリイミド先駆物質を開示している。上述のポリマーの各々の

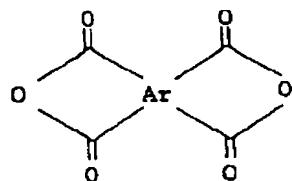
反復単位は1~20個の炭素原子を有する有機側基を含む。この参考文献は、 $-C\equiv N$ もしくは $-C\equiv CH$ またはマレイン酸無水物残基のような基を末端基として先駆物質中に導入する場合、製造される最終的なポリイミドの分子量を熱処理によって増大させることができることも提案している。光重合開始剤といっしょにすれば、このポリマーは光重合性の組成物を形成する。生成するPIBOポリマーは、後に平版印刷に用いる基板を被覆するために使用することができる。これらの架橋ポリマーから製造されるフィルムは比較的低い引張強さおよび引張弾性率を示す。

既知技術における欠点を考慮すると、化学的および物理的な性質の望ましい組み合わせを有するPIBOポリマーを合成できるポリイミド先駆物質溶液、望まれるならば、例えば、スピンドルコートのようなフィルム形成用途において許容できる粘度において、より高い固形分含有率を有するポリイミド先駆物質溶液を調製することは、未だに望まれている。さらに、これらのPIBOポリマーを有用なフィルムおよび塗膜に転化することも未だに望まれている。

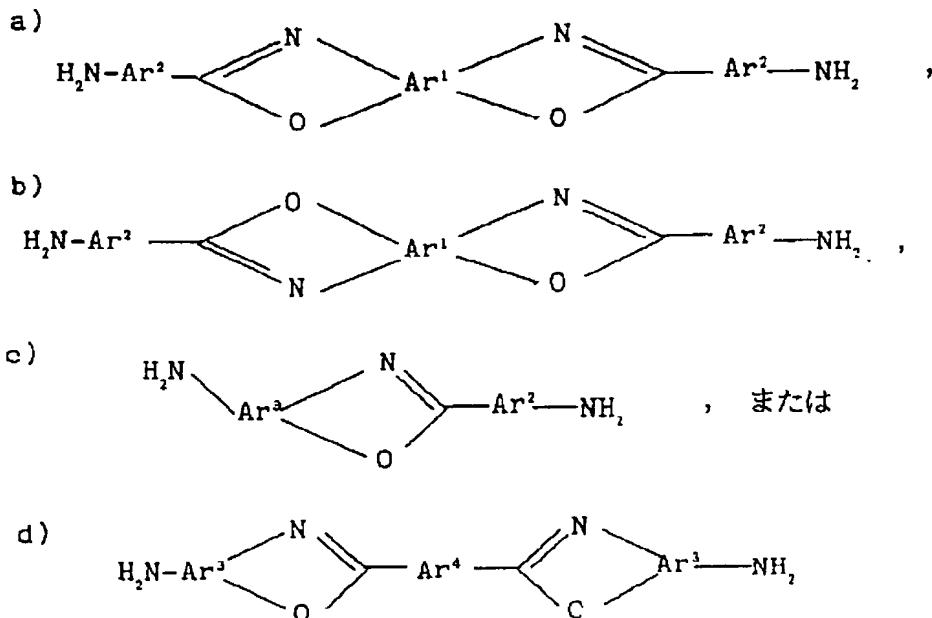
よって、1つの面においては、本発明は、芳香族二酸無水物と芳香族ジアミノベンゾオキサゾールとの反応生成物を含むポリイミド先駆物質であって、この反応生成物の少なくとも1つ、けれども2つを越えない分子鎖末端において、二官

能価の連鎖延長剤によって停止されており、この連鎖延長剤の1つの官能基が芳香族ベンゾオキサゾールのアミンまたは芳香族二酸無水物の酸無水物と反応でき、かつ、もう1つの官能基がアミド酸結合を形成しないけれども、芳香族ジアミンと芳香族二酸無水物とを反応させてポリイミド先駆物質を形成するための条件とは異なる条件下でさらに反応して、反応生成物またはそれから合成されるPIBOの分子量を増大することができるポリイミド先駆物質である。

好ましい態様においては、芳香族二酸無水物が下記式

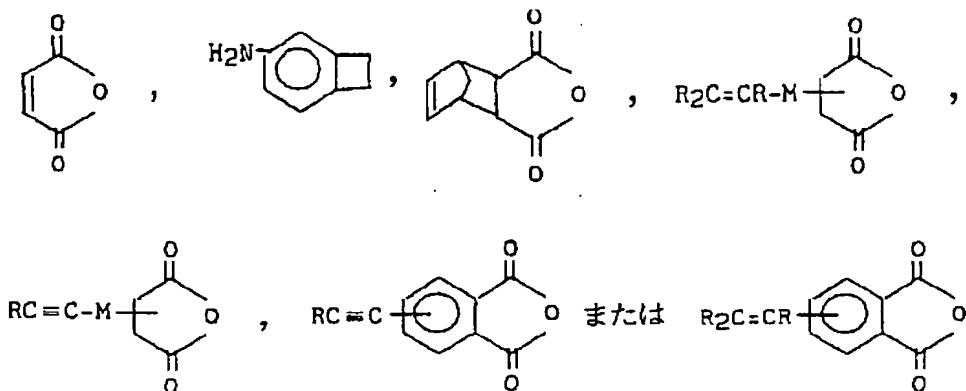


であり、芳香族ジアミノベンゾオキサゾールが下記式



である。

ここで、 Ar 、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 および Ar^4 は芳香族基もしくはピリジン基であり、二官能価の連鎖延長剤は $\text{H}_2\text{N}-\text{M}-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}-\text{M}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{R})$ 、



である。

ここで、Mは二価の有機基であり、好ましくはアルキレンもしくはアリーレンであり、Rは水素、アルキル、もしくはアリールである。ポリイミド先駆物質は概して有機液体中の溶液として合成される。

P I B Oポリマーは、先駆物質を縮合環化（イミド化）させるのに十分な条件、および、その分子量を増大させるのに十分な条件に、同時にまたは連続的に先駆物質を付すことによって、ポリイミド先駆物質から合成することができる。もう1つの面では、本発明は、ポリイミド先駆物質を加熱することによってP I B Oポリマーを合成する方法である。イミド化および分子量の増大もしくは分子鎖の延長は、同じかまたは大幅に異なる温度で起こり、一般に、ポリイミド先駆物質は160°C～280°Cの転化温度に付され、少なくとも一部の先駆物質がポリイミドベンゾオキサゾールまたはより高分子量のポリアミド酸（PA）に転化する。

好ましい態様においては、0.1～300分間、250°C～600°Cの間で転化温度よりも高い温度に付すことにより、PA/P I B Oをさらに処理する。このさらなる熱処理は、单一または2つ以上の、逐次的により高い温度にPA/P I B Oを付すことを含む。もっとも

好ましい態様においては、転化温度に付す後に、PA/P I B Oを（i）350°Cを越え、600°C未満の単一の温度に0.1～120分間、または、（ii）250°C～400°Cのアニール温度に0.1～120分間、次に、260°C～600°Cでアニール温度よりも高い熱処理温度に0.1～120分間付す。

さらにもう1つの面では、本発明は、下記の段階を含むポリイミドベンゾオキ

サゾールフィルムの調製方法である。

- a) ポリイミド先駆物質溶液の液体フィルムを形成する。
- b) 前記ポリイミド先駆物質溶液から、反応媒体として用いられる有機液体の少なくとも一部を除く。
- c) 160°C～280°Cの転化温度において5～90分間、前記ポリイミド先駆物質を加熱する。

前記の方法は、追加の段階d)を任意に含み、この段階では、前記ポリイミド先駆物質を、250°C～600°Cで転化温度よりも高い温度に0.1～300分間付す。より好ましい態様においては、イミド化が起こる温度に付す前またはその間に、前記液体フィルムを閉環剤と接触させる。

さらにもう1つの面では、本発明は、上述の工程を使用して作られるポリイミドベンゾオキサゾールフィルムである。

前記ポリイミド先駆物質は、芳香族二酸無水物、芳香族ジアミノベンゾオキサゾール、および、アルコールまたはエポキシ反応体を伴わず、かつ、それらを含まないか、実質的に含まない二官能価の連鎖停止剤の反応により調整される方法で合成する。反応生成物の分子量およびその溶液の粘度は、反応体の化学量論と同様に、反応の時間および温度によって調整される。生成するポリイミド先駆物質(生成物)は、4-メチルピロリジノンおよびN,N'-ジメチルアセトアミドのような多くの普通の有機溶剤に可溶である。

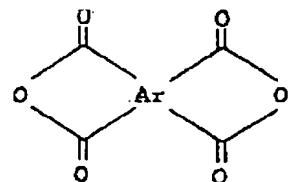
PBOポリマーは、前記ポリイミド先駆物質を加熱することにより合成する。このように、前記ポリイミド先駆物質は、可溶で、加工しやすい物質から直接的に転化し、完成したPBOポリマーとすることができます。それゆえに、本発明の方法は、完成したPBOポリマー製品の調製を容易にする。例えば、塗膜の調製において、前記の可溶な先駆物質を、塗布すべき基板または製品に適用し、連続的かつ直接的に、必要とするPBO製品に転化させることができる。

前記先駆物質から合成される前記PBOポリマーは、強度、弾性率および破断点伸びの好ましい組み合わせ並びに環境の作用に対する耐性を含む、化学的並びに物理的な性質の優れたバランスを示す。モノマー量および特定の合成条件を

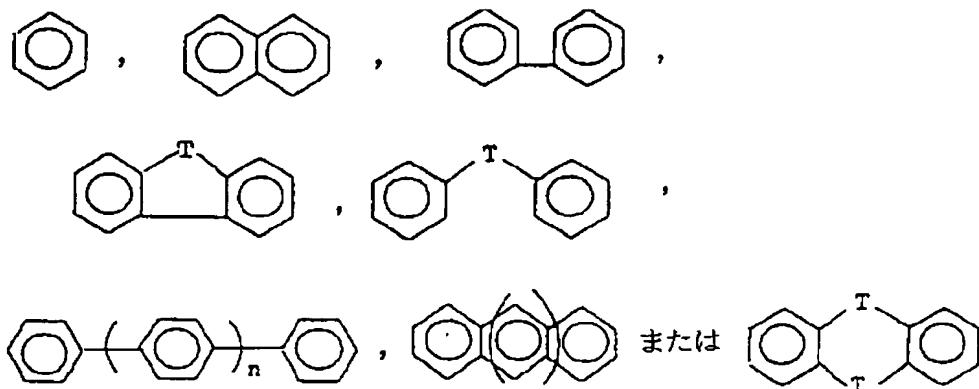
選ぶことにより、これらの性質を修飾および設計することが可能である。前記P I B O製品は、選択する特定のモノマーおよび希望する最終用途により、硬く剛い素材またはより軟らかい素材として調製できる。ポリイミド先駆物質を作るための合成技術および前記ポリアミド酸をP I B Oに転化するための加工技術は、好ましい分子量を有するポリマーを生じ、優れた引張特性、誘電率、誘電正接、破壊電圧およびアークトラッキングのような電気特性、並びに、寸法安定性を含む優れた性質を有するフィルム並びに塗膜を生じる。

本発明において、ポリイミド先駆物質は芳香族二酸無水物、芳香族ジアミノベンゾオキサゾールおよび二官能価の連鎖停止剤を反応させることにより合成する。本発明の実施において好ましく用いられる前記芳香族二酸無水物および芳香族ジアミノベンゾオキサゾールは、ポリアミド酸を形成することができる二酸無水物およびジアミンである。

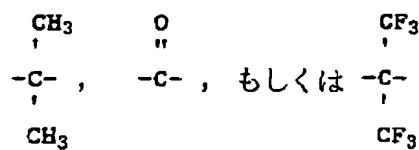
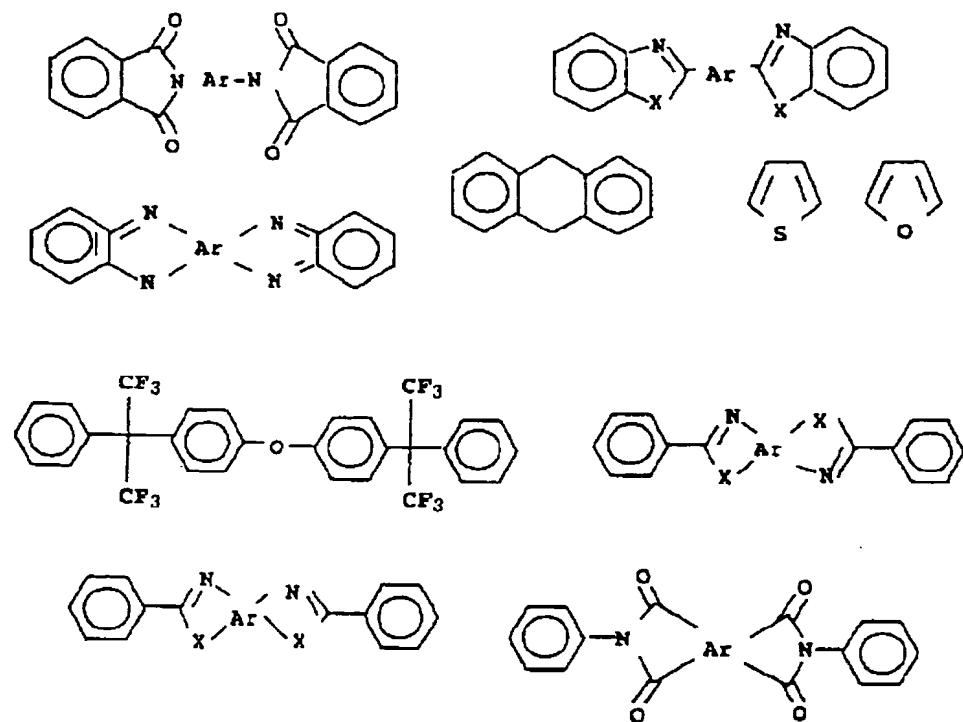
典型的な芳香族二酸無水物は、下記の構造式の化合物を含む。



上式中、 A_r は、多芳香族および縮合芳香族環、または、不活性的に置換されている芳香族を含む芳香族であり、「不活性的に置換されている芳香族」とは芳香族ジアミノベンゾオキサゾールとの反応に対して実質的に不活性な、好ましくは不活性なハロゲンのような置換基を1つ以上有する芳香族を意味する。例えば、 A_r は

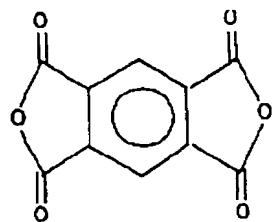


であり、ここで、Tは-O-、アルキレン、-S-、-CF₂-、-SO₂-、-CH₂-、

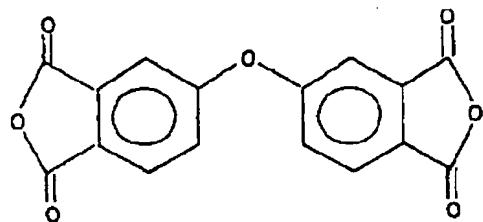


である。

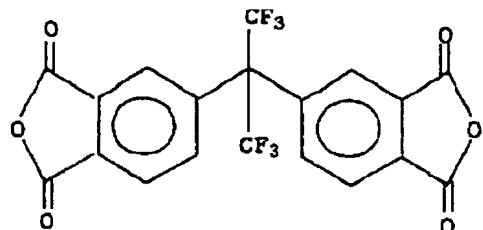
もっとも好ましい二酸無水物は、ピロメリット酸二無水物（"PMDA"）、



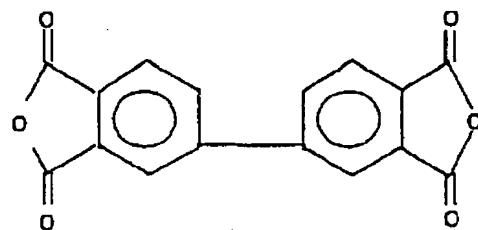
4, 4' - オキシジフタル酸無水物 (" O D P A ") 、



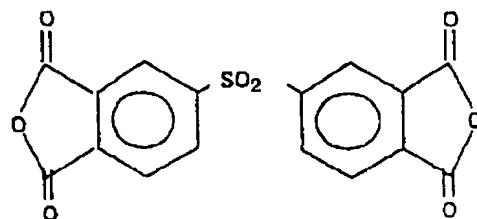
2, 2 - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物 (" 6 F D A ") 、



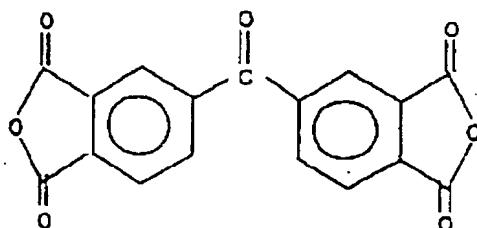
3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (" B P D A ") 、



3, 3', 4, 4' - ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物 (" D S D A ") 、

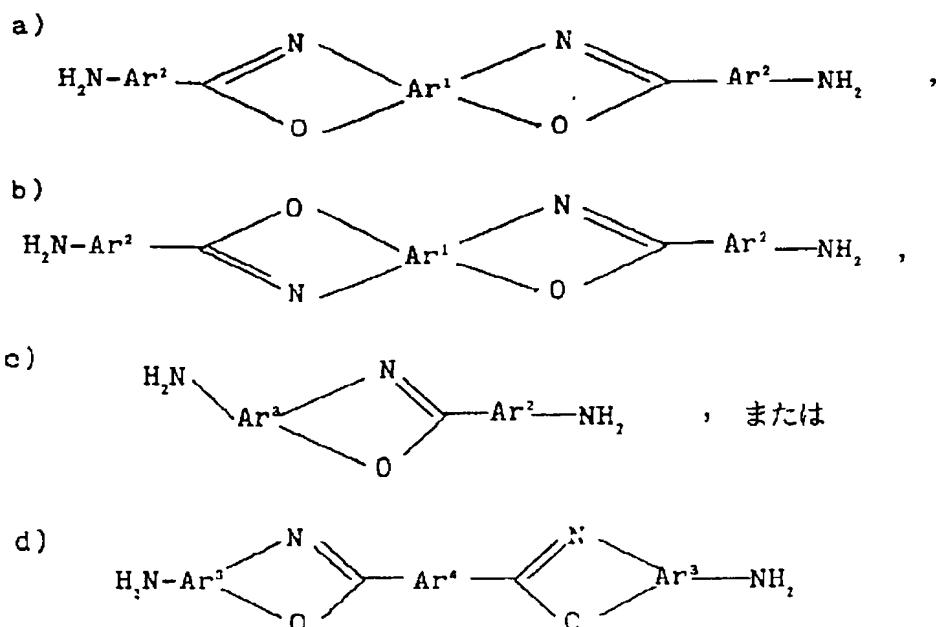


および、3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（”B P D A”）、



である。

本発明の実施において有用な典型的なジアミノベンゾオキサゾールは、下記の構造式の化合物を含む。

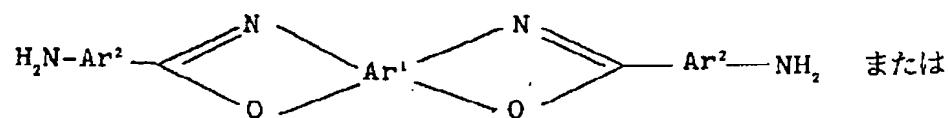


ここで、 Ar 、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 および Ar^4 は芳香族基、不活性に置換されている芳香族基またはピリジン基である。

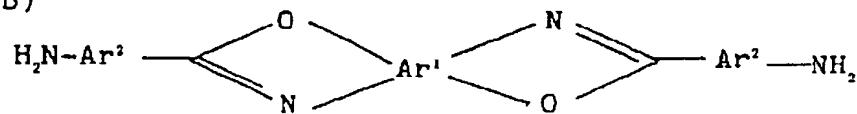
好みしいジアミノベンゾオキサゾールは、下記の a) または b) 、 c) 、 d)

を含む。

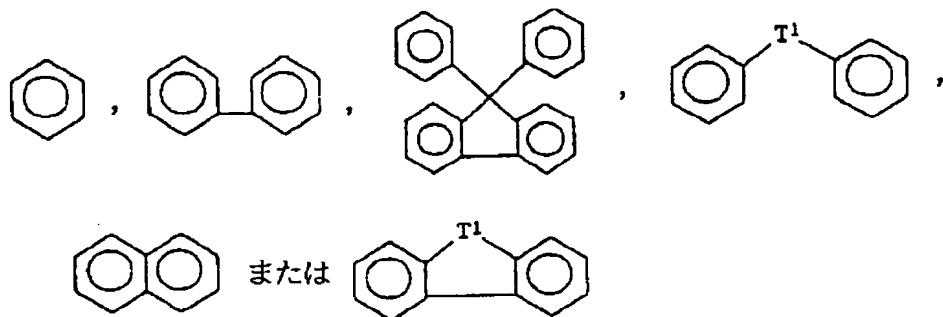
a)



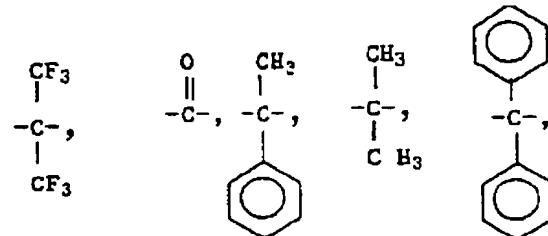
b)



ここで、 Ar^1 は



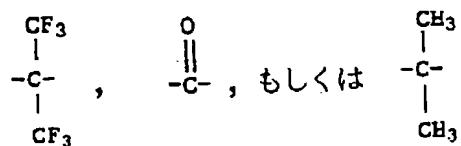
であり、ここで、 T^1 は $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}(\text{=O})-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{Si}(\text{R})_2-$ 、



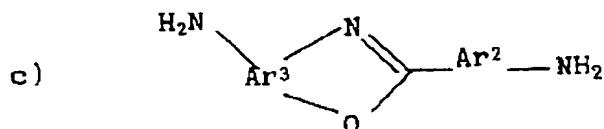
であり、各 Ar^2 は同じかもしくは異なっていて、



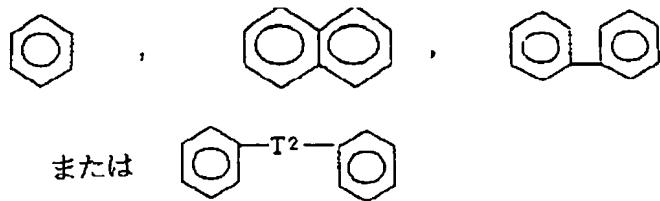
であり、 T^2 は $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(\text{=O})-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{Si}(\text{R})_2-$ 、



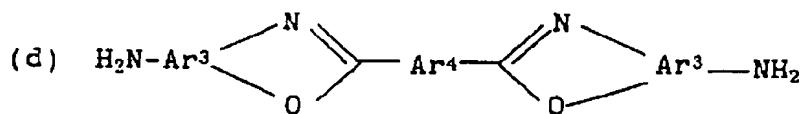
である。



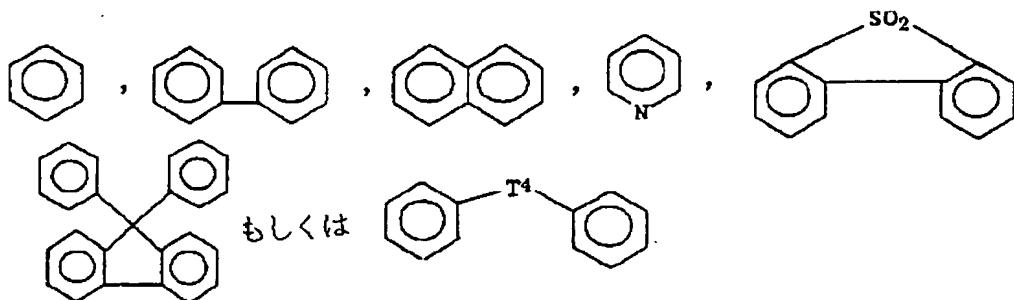
ここで、 Ar^3 は、



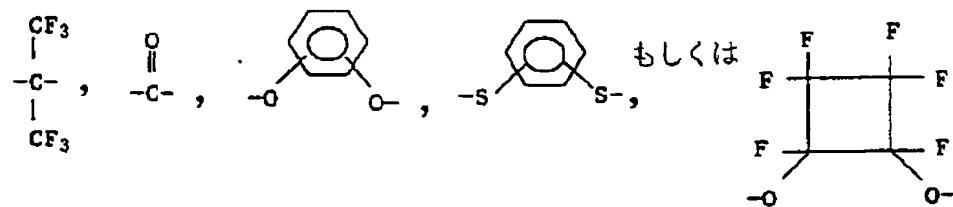
であり、 Ar^2 は上述の通りである。



ここで、各 Ar^3 は同じかまたは異なっていて、 Ar^4 は、



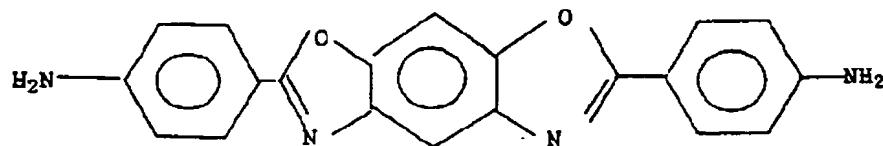
であり、 T^4 は $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{HC}=\text{CH}-$ 、



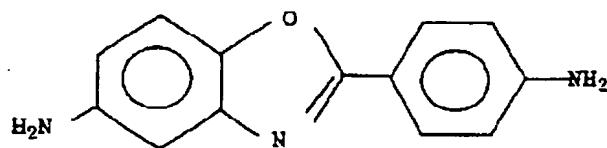
である。

もっとも好ましいジアミノベンゾオキサゾールモノマーは、2, 6-(4, 4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ [1, 2-d: 5,

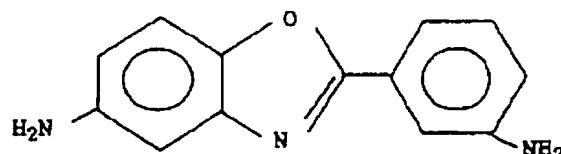
4-d'] ビスオキサゾール ("DABO") 、



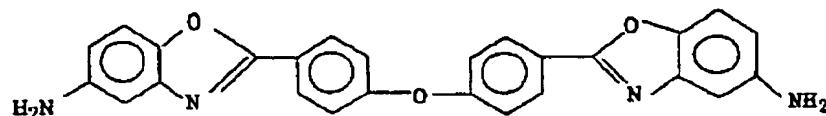
5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール ("p-DAMB O") 、



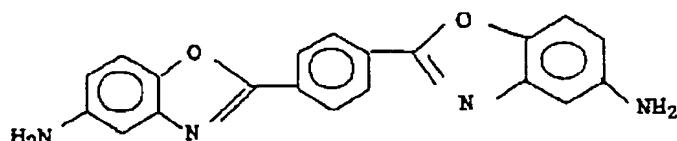
5-アミノ-2-(m-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール ("m-DAMB O") 、



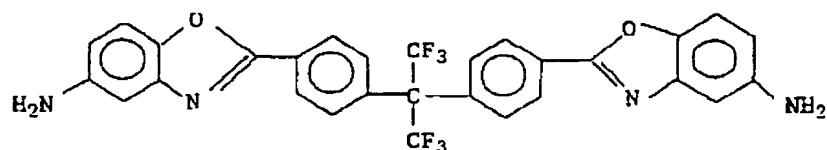
4, 4'-ジフェニルエーテル-2, 2'-ビス(5-アミノベンゾオキサゾール) ("OBA (DAMBO) 2")



2, 2' - p - フェニレンビス (5 - アミノベンゾオキサゾール) ("TA (DAMBO) 2")



および、2, 2-ビス (4-フェニル) ヘキサフルオロプロパン-2, 2' - ビス (5-アミノベンゾオキサゾール) ("6FA (DAMBO) 2")



である。

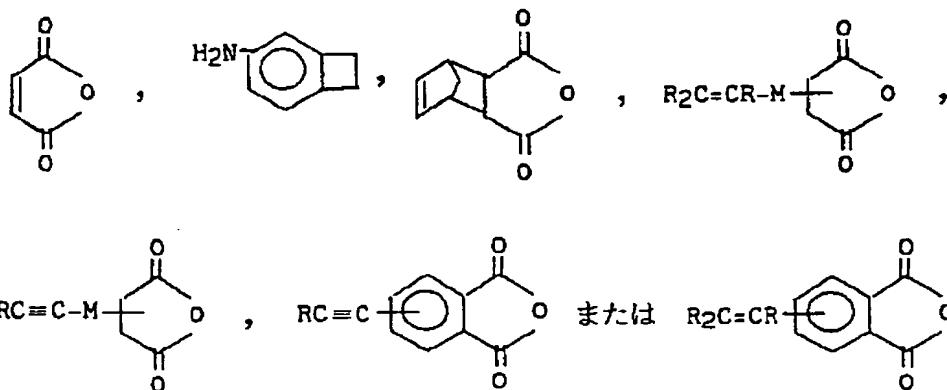
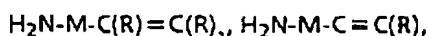
前記二官能価の連鎖延長剤は、前記芳香族ジアミノベンゾオキサゾールのアミンまたは前記芳香族二酸無水物の酸無水物のいずれかに対して反応性である1つの官能基、および、前記アミンまたは前記酸無水物のいずれともアミド酸結合を形成しないけれども、芳香族ジアミンおよび芳香族二酸無水物を反応させてポリイミド先駆物質を形成させるための条件とは異なる条件下でさらに反応して、そこで形成するポリアミド酸またはPIBOのいずれかの分子量を増大させることができる第2の官能基（以降“潜伏部”と称する）を有する化合物である。

このような二官能価の連鎖延長剤の例は、1級もしくは2級アミン部分（つまり、 $-NH_2$ もしくは $-NRH$ ）、または、環状の二カルボン酸無水物部分のいずれかである1つの反応性部および不飽和基（つまり、 $>C=C<$ もしくは $-C\equiv C-$ ）、または、加熱処理によって開いてさらに反応するシクロブテンのような張力芳香族のように、反応して分子鎖長を延長するか、もしくは、ポリアミド

酸を架橋させることができる1つの潜伏部を有する化合物を含む。

エポキシおよびイソシアネート基は、前記ポリイミド先駆物質の合成に通常使用される条件で、前記芳香族ジアミノベンゾオキサゾールのアミンと反応するので、潜伏部としては適切ではない。

二官能価の連鎖延長剤の好ましい例は、下記の構造式によって表される。



ここで、Mは二価の有機基であり、好ましくはアルキレンまたはアリーレンであり、より好ましくは、1~12個の炭素原子を有するアルキレンまたはフェニレンであり、もっとも好ましくは、メチレンまたはフェニレンであり、Rは水素、アルキル、またはアリールであり、好ましくは、水素またはフェニルである。

二官能価の連鎖延長剤の典型的な例は、マレイン酸無水物、ナド酸無水物、ビニルフタル酸無水物、1,2-ジメチルマレイン酸無水物（これらの化合物は、前記アミンと反応する酸無水物基および連鎖延長のための不飽和部分を有している）、3-(3-フェニルエチニルフェノキシ)アニリン、フェニルエチニルアニリン、エチニルアニリン、プロパルギルアミン（これらの化合物は、前記酸無水物と反応するアミノ基および連鎖延長のためのエチレンもしくはアセチレンの不飽和部分を有している）、および、4-アミノベンゾシクロブテンのように、アミンもしくは酸無水物に対する反応性基により官能化されているベンゾシクロブテンまたは他の芳香族シクロブテン（これらの化合物は、酸無水物と反応するアミノ基および張力芳香族環であるシクロブテンを有している）を含む。好ましい二官能価の連鎖延長剤は、マレイン酸無水物、4-アミノベン

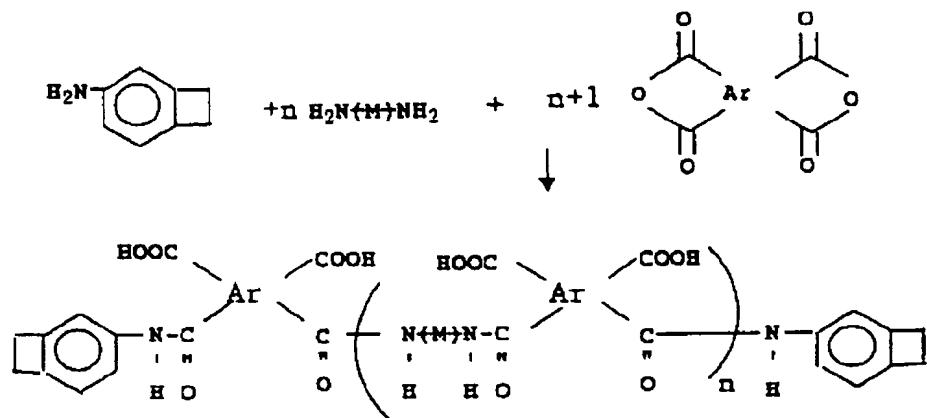
ゾシクロブテン、ナド酸無水物、プロパルギルアミンおよびフェニルエチニルアニリンを含む。

前記ポリイミド先駆物質の生成物は、用いる芳香族二酸無水物、ジアミノベンゾオキサゾールおよび二官能価の連鎖延長剤の各反応体の種類および量に依存して変化し、それゆえに、反応体の種類および量が選択される。より明確には、二官能価の連鎖延長剤の量は、一般的に望ましい分子量および溶液粘度のポリイミド先駆物質が合成されるように選択される。一般に、用いる二官能価の連鎖延長剤の量が増えるに従って、生じる生成物の分子量が減少し、それゆえに、同じ固体含有量におけるその溶液粘度も減少する。一般に、望ましい溶液粘度は、希望する最終用途を含むさまざまな要因に依存して変化する。例えば、ポリイミド先駆物質の溶液がスピンドルコート作業において使用される場合には、この溶液は100~10,000センチポアズ(cps)の粘度(1~10rpmの範囲の速度の40番スピンドルを使用して、25°Cにおいて、ブルックフィールド型DV-II+粘度計で測定した)を示すことが都合がよい。あるいは、フィルムキャスティング作業においては、この溶液は500~250,000cpsの粘度を示すことが都合がよい。

一般に、前記芳香族二酸無水物およびジアミノベンゾオキサゾールは、ジアミノベンゾオキサゾール1当量あたり0.5~1.5当量、好ましくは0.75~1.25当量、より好ましくは0.8~1.2当量の芳香族二酸無水物が都合よく用いられる。一般に、連鎖延長剤と反応する芳香族二酸無水物またはジアミノベンゾオキサゾール1当量あたり0.5~0.0004当量、好ましくは0.3~0.02当量、より好ましくは0.1~0.025当量の二官能価の連鎖延長剤が添加される。もっとも好ましくは、共に二価であると考えられるジアミノベンゾオキサゾールおよび芳香族二酸無水物を用いて、反応体混合物が当量のアミ

ンおよび酸無水物を含むように、ジアミノベンゾオキサゾール、芳香族二酸無水物および二官能価の連鎖延長剤を含む反応体が用いられる。

理論によって裏打ちされてはいないけれども、アミノジベンゾシクロブテン連鎖延長剤を使用して、ジアミンおよび二酸無水物がポリアミド酸先駆物質を形成する反応を下記に示す。



ここで、Mは上述のような芳香族を含む基であり、nは2～1,000、より一般的には10～200の平均値を有する整数であり、かつ、アミド結合にはさまざまな置換異性体が存在し得ると理解されている。

一般に、芳香族二酸無水物、芳香族ジアミンおよび二官能価の連鎖延長剤がどのように接触するかということは特に重要ではなく、それらは反応媒体として適切な有機媒体に溶解し、反応して、希望するポリイミド先駆物質の溶液を形成する。”ポリイミド先駆物質”という用語は、さらに反応して、より高分子量の、または、架橋されているポリマーを形成することができる潜伏反応性の末端基を有するポリアミド酸を意味する。有機液体反応媒体は、好ましくはモノマーおよび生成するポリイミド先駆物質が可溶な液体であり、ポリイミド先駆物質の合成に対して有意かつ有害な影響を及ぼすこ

とがない程度に、モノマーに対して十分に不活性である。概して、有機液体反応媒体は極性非プロトン性液体であり、1種以上の極性非プロトン性液体の混合物を含む。反応媒体として、もっとも都合よく用いられる極性非プロトン性液体は、希望する反応生成物のみならず、用いる特定の二酸無水物、ジアミノベンゾオキサゾールおよび連鎖延長剤に依存するけれども、一般的に、好ましい極性非プロトン性液体は、N, N'-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロジノン、1, 3-ジメチル-5-イミダゾリジノン、N, N-ジメチルホルムアミド、1, 1, 3, 3-テトラメチル尿素またはN-シクロヘキシリピロリジノンのようなアミド溶媒である。溶媒におけるモノマーまたは生成するポリマーの配合を容易

にするために、塩化リチウムおよび／または塩化カルシウムのような無機塩を反応混合物に添加することができる。しかしながら、この実施は通常は好ましくない。さらに、有機液体反応媒体は、ポリアミド先駆物質に対する非反応性の非溶剤（例えば、トルエン、テトラヒドロフランまたは1, 4-ジオキサン）をいくらか含むこともでき、極性非プロトン性液体と組み合わせて使用してもよい。一般に、前記の非溶剤液体は、体積分率で0.75以下、好ましくは0.65以下の分量で用いることができる。上述の体積分率は、極性非プロトン性液体および混和性非溶剤の全体積に基づいている。

ポリイミド先駆物質を合成するためのある方法では、芳香族二酸無水物、芳香族ジアミンおよび二官能価の連鎖延長剤は、別々に、そのまままたは溶液のいずれかの形態で、芳香族二酸無水物、芳香族ジアミンおよび二官能価の連鎖延長剤が十分に可溶な液体中に添加し、次に、反応させることができる。あるいは、有機液体反応希釈剤は、モノマーのそのままの混合物もしくはモノマーおよびポリマーのそのままの混合物中に添加することができ、または、芳香族

二酸無水物、芳香族ジアミンもしくは二官能価の連鎖延長剤のいずれかの溶液を調製し、その他の反応体を、そのままもしくは溶媒中に溶解して、この溶液中に添加し、次に反応させることができる。モノマーおよび連鎖延長剤は、好ましくはそのまままたは溶液として、より好ましくはそのまで、液体反応媒体中に同時に添加する。

二酸無水物、ジアミノベンゾオキサゾール、連鎖延長剤および（もしあれば）他のモノマーは、有機液体反応媒体の凝固点と沸点との間のいかなる温度において処理してもよいけれども、この制約内で処理し、好ましくは-40°C～150°C、より好ましくは-20°C～100°C、および、もっとも好ましくは0°C～50°Cの温度において処理する。アミド酸結合およびモノマーの反応性官能基と、水（熱によるイミド化反応において発生する）の存在およびアミド酸結合の加水分解との間の平衡のために、後の貯蔵のみならず、重合反応も、もっとも好ましくは約50°C未満の温度で処理する。

モノマーおよび連鎖延長剤が有機液体反応媒体中において都合よく用いられる

濃度は、概して、モノマーの溶解度並びに生成するポリイミド先駆物質の溶解度および粘度により制限される。これらの量は、用いる特定のモノマー、連鎖延長剤および有機液体反応媒体並びに生成するポリマーを含むさまざまな要因に依存するけれども、好ましくは、有機液体反応媒体中のその濃度が 0.1重量パーセント以上になる量において、モノマーを使用する。一般に、モノマーおよび有機液体反応媒体の全重量に対して 0.5~75パーセントの量において、モノマーを用いる。一般に、モノマーおよび有機液体反応媒体の全重量に対して、好ましくは 1~50、より好ましくは 2~30重量パーセントの量においてモノマーを用いる。

ポリイミド先駆物質の合成において、反応の前には、モノマー、

有機液体反応媒体および反応容器ができる限り水を含んでいないことがもっとも好ましい。さらに、極度に清浄な条件もまたもっとも好ましい。好ましくは、最初に存在する水は、二酸無水物、ジアミノベンゾオキサゾール、連鎖延長剤および任意に用いるあらゆる追加のコモノマーの全モル数に対して 5モルパーセント未満とするべきである。必要ならば、トルエン、または、水と共に沸混合物を形成することができる他の物質を溶媒に添加し、次に蒸留して、水を除くこともできる。酸素および水を両方とも除いた雰囲気中でポリイミド先駆物質を調製または貯蔵することもまた好ましい。さらに、モノマーの使用の前に、再結晶および/または昇華させて不純物を減じることができる。

ポリイミド先駆物質は、芳香族二酸無水物および芳香族ジアミノベンゾオキサゾールに追加して、1種以上の他のモノマー、例えば、1, 4-フェニレンジアミンまたは4, 4'-オキシジアニリンまたは3, 4'-オキシジアニリンのようなジアミンを含む非ベンゾオキサゾールを使用して、任意に合成してもよい。

これらの任意に用いるモノマーは、芳香族二酸無水物とジアミノベンゾオキサゾールの反応の前またはその間に添加してもよい。一般に、このモノマーは、用いる芳香族二酸無水物およびジアミノベンゾオキサゾールの全モル数に対して0.01~50、好ましくは 0.1~20、さらに好ましくは 0.2~5モルパーセントの量において用いる。

ポリアミド酸の合成に、单一官能価の基またはただ 1 つの官能基を有する化合

物のいずれかを有する化合物を用いてもよい。この場合、この化合物は連鎖延長のための部位を提供することなくポリアミド酸分子鎖の一端を停止する。

ポリイミド先駆物質の合成後、この先駆物質は精製せずに、ポリ

イミド先駆物質からポリイミドベンゾキサゾール（P I B O）を合成するための条件に付され、一般的には分子量の増大を伴う。ポリイミド先駆物質から P I B O を形成することができるいかなる方法も、本発明の実施に用いることができる。一般に、アミド酸結合を閉じるために十分な温度にポリイミド先駆物質を加熱し、それによりポリイミド先駆物質から P I B O を形成させる。この閉環反応は水を生じ、発生する水の総量は反応の進行に従って増加する。希望の P I B O を合成できる温度は、潜伏部および化学的な閉環剤を用いるかどうかに依存して変化するけれども、一般に、化学的な閉環剤を用いない場合は 100°C ~ 600°C の温度が都合よく用いられ、このような薬剤を用いる場合には -10°C ~ 600°C の温度が都合よく用いられる。これらの温度において、ポリアミド酸を希望の P I B O に転化させるのに必要な反応時間は、5 分程度から 200 時間以上の程度にわたって変化し得る。一般に、より便利には、この温度は 100°C ~ 450°C、好ましくは 150°C ~ 400°C の範囲内にある。

特定の反応温度および時間の選択は、先駆物質および反応媒体として使用する有機液体の組成、並びに、反応媒体中の先駆物質の濃度、並びに、希望する P I B O 製品を含む多数の要因に依存している。一般に、少なくとも 150°C の初期転化（イミド化）温度にポリイミド先駆物質を付すことによって、P I B O は都合よく合成される。160°C ~ 280°C の転化温度がより好ましく、185°C ~ 230°C がもっとも好ましい。一般に、これらの転化温度は、少なくとも 5 分で、かつ、90 分を越えない時間、好ましくは 10 ~ 80 分、より好ましくは 15 ~ 75 分間維持する。

本発明の好ましい方法では、反応媒体として使用した有機液体の少なくとも一部をポリイミド先駆物質から除き、次に、この先駆物質を転化温度に付す。有機液体の除去中に、閉環または連鎖延長が

起こることもありうる。ポリイミド先駆物質の溶液から必要量の有機液体を除く

ために、ポリイミド先駆物質を凝固させる条件において、水、メタノール、アセトンもしくは他の液体のような多量のポリアミド酸の非溶剤に接触させたり、溶媒を揮発させる温度に加熱したり、または、両者を組み合わせることもできる。

一般に、有機液体およびポリイミド先駆物質の重量に対して約60パーセント未満が残るように、十分な量の有機液体を除く。有機液体およびポリイミド先駆物質の重量に対して、好ましくは約45パーセント未満、より好ましくは35パーセント未満の有機液体が残存するように、十分な量の有機液体を除く。概して、ポリイミド先駆物質は、いくらかの有機液体とイミド化まで結合しており、このために、揮発によって溶媒濃度を約10パーセント未満にまで減じることを困難にしている。

一般に、前記有機液体は50°C～130°Cの範囲内で気化され、この範囲内でもっとも好ましく用いられる気化温度は、多数の要因、特に反応媒体として用いる特定の有機溶媒の蒸気圧／沸点に依存している。例えば、有機液体反応媒体がN,N'-ジメチルアセトアミドを含む場合は、少なくとも50°Cの温度が好ましく、有機液体反応媒体がN-メチルピロリジノンを含む場合には、少なくとも80°Cの温度が好ましい。気化温度において先駆物質溶液を加熱する時間は、有機液体反応媒体、固体物の含有率、溶液の粘度、排気速度、並びに、凝固液および化学的な閉環剤の有無を含むさまざまな要因に依存しているけれども、一般に、最大で約2時間未満、最小で約5分は通常必要である。多くの用途において、ポリマー溶液よりも固体状の形のあるものに見えるようになるまで、先駆物質溶液を気化温度に保つ。

次に、このポリアミド酸を転化温度まで加熱する。一般に、この

温度は、できるだけ素早く気化温度から転化温度まで上げられる。気化温度の環境から転化温度の環境への移行は、好ましくは約30分未満、より好ましくは約10分を越えず、もっとも好ましくは約5分を越えない時間内であるべきである。

本発明の実施において、転化温度に付した後、PIBOの性質をより改良するために、250°C～600°C未満、好ましくは300°C～600°C未満の温度で、生成するPIBOのガラス転移温度よりも低い温度に反応生成物を付す。好ましくは、

この高い温度において生成物を十分な時間保ち、アミド酸結合および／またはイソイミド(isoimide)結合のイミド結合への十分な転化を確実にし、希望のPIBOの性質を得る。意外にも、このさらなる熱処理は引張強さおよび／または破断点伸びのような特定のフィルムの性質を向上することができる。ある方法では、PA／PIBO生成物は、そのガラス転移温度未満で連続的に上昇する熱処理温度に付される。もっとも好ましい態様においては、転化温度に付した後、PA／PIBOを、(i) 350°Cを越え、約 600°C未満の単一の温度に 0.1～120分間、または、(ii) 250°C～400°Cのアニール温度に 0.1～120分間、次に、260°C～600°Cでアニール温度よりも高い温度に 0.1～120分間、付す。先駆物質からPIBOを合成する反応は、好ましくは水分を含まない空気または不活性ガスの雰囲気中で行われる。

PIBO製品の製造において、PIBO生成物が反応媒体として用いる有機液体に可溶でない場合は、フィルム、繊維または押出(ポリアミド酸のPIBOへの本質的な転化の前、つまり、反応媒体として使用する有機液体の除去前もしくはその間のいずれかに行う)のような従来からある技術を使用する他の製品のような完成製品の希望の形状に成形される。PIBO生成物が反応媒体として用いる有機液体に可溶な場合は、先駆物質溶液をあらかじめ造形するこ

とは通常は必要ではなく、望ましくないことがある。先駆物質を溶液から取り出し、他の溶媒に再度溶解することができるけれども、好ましくは、ポリアミド酸は有機液体反応溶液(必要ならば同じかまたは相溶性の溶媒を追加して希釈する)から直接加工する。フィルム成形のための先駆物質溶液の造形は、先駆物質溶液を適切な支持体上に塗布、キャスティング、浸漬または噴霧し、不完全または完全にポリアミド酸をイミド化することによって行うことができる。フィルムはイミド化反応の前または後に取り出すことができる。1マイクロメートル程度のフィルム、好ましくは1～2000マイクロメートルの厚みを有するフィルムを作ることができる。裏付フィルムを形成するための適切な支持体は、ガラス、アルミニウム、ステンレス鋼、シリコン、銅、ポリイミドフィルムおよび四フッ化エチレンフルオロカーボンポリマー(テフロン(商標)の商標で市販されている)さ

えも含む。支持体からのフィルムの剥離を容易にするために、フルオログライド（商標。Fluoroglide®）またはIMSシリコーンスプレーS316番のような剥離剤がしばしば使用される。

あるいは、PIBOは、単層塗膜もしくは多層塗膜のいずれかとして、永続的にこれらのまたは他の支持体を被覆することができる。本発明の先駆物質溶液は本質的にはあらゆる塗布厚みに使用でき、2000マイクロメートル以下の比較的厚い塗膜を調製できる。PIBO塗膜の望ましい厚みは最終用途に依存するけれども、一般的に、0.1～100マイクロメートルにわたって変化する。この塗布されている支持体は、支持体上への溶液の塗布のために当業界でよく知られているさまざまな技術（清浄な支持体上への先駆物質溶液の噴霧またはスピノもしくは浸漬塗布を含む）を使用して調製することができる。支持体上へのPIBOの粘着力を改良するためには、3

—アミノプロピルトリエトキシシランのような定着剤を任意に用いることができる。

先駆物質溶液を塗膜として適用する際の厚みは、溶液の粘度に対する依存性を有している。一般に、生成するあらゆる先駆物質において、溶液の粘度が低下するに従って、塗膜の厚みは減少する。もっとも好ましく用いられる粘度は、塗膜の希望の厚みを含むさまざまな要因および塗布技術に依存する。例えば、100マイクロメートル未満の塗膜を調製するためにスピノ塗布技術を使用する場合、25°Cにおいてブルックフィールド粘度計によって測定されるポリアミド酸溶液の粘度は、好ましくは約15,000センチポアズ(cps)未満、より好ましくは約10,000cps未満である。粘度の低下はポリアミド酸溶液を希望の粘度まで単に希釈することによって達成される。

多層PIBO塗膜を調製するためのある方法は、先駆溶液の塗布、反応媒体として使用した有機液体の揮発、もう1つの先駆溶液層の塗布および反応媒体として使用した有機液体の揮発、並びに、希望の厚みが得られるまでのこの工程の繰り返しを含む。次に、このポリアミド酸をPIBOに転化する。あるいは、多層塗膜は、希望の塗布厚みに塗布されるまで各ポリアミド酸層の塗布およびイミド

化を繰り返す段階的な技術を使用して調製することができる。層の間には任意の定着剤を塗布することもできる。これらの種類の薄いPBO塗膜は、電気絶縁目的および耐環境性において有用である。

PBOを形成するポリアミド酸の反応は、単にポリアミド酸を加熱することにより有効に行われるけれども、閉環反応を容易化もしくは加速（例えば、脱水を経て閉環反応を触媒することによりポリアミド結合をイミド結合に転化させる）する物質またはこれらの物質の組み合わせの存在下でイミド化を行うこともできる。これら

の物質の中で、その副生成物をイミド化の後もしくはその間に蒸発および／または洗浄によって除くことができるものがもっとも好ましい。用いることができる物質は、無水酢酸および米国特許第3,410,826号の列5および6に挙げられている他の物質のような脱水剤を含む。好ましい物質は、無水酢酸、プロピオン酸無水物、ケテンおよびイソ酪酸無水物である。これらの物質は単独で用いることができるけれども、有機塩基、好ましくは、ピコリン、イソキノリン、トリエチルアミン、ルチジンまたはそれらの混合物、および、米国特許第3,410,826号の列6に挙げられている他の物質のような、無機塩を形成せず、閉環活性を促進する有機塩基といっしょにもっとも好ましく用いられる。これらの閉環剤（つまり、脱水剤および有機塩基）は先駆物質溶液中に別々に添加することができるけれども、一般的には、使用前にいっしょに混合される。

もっとも好ましく用いられる閉環剤の量は、用いる特定の閉環剤、望ましい反応時間および温度並びに合成するPBOを含むさまざまな要因に依存するけれども、脱水剤は、好ましくは約10モルパーセントを越え、より好ましくは約100モルパーセントを越え、もっとも好ましくは少なくとも約200モルパーセントの量で、かつ、好ましくは約500モルパーセント未満、より好ましくは約400モルパーセント未満の量で用いられる。上述のモルパーセントは、アミド酸結合1モルあたりの脱水剤のモル数に基づいている。有機塩基は、アミド酸結合のモル数の理論的な最大値に対して1～200モルパーセント、好ましくは10～150モルパーセント、より好ましくは20～100モルパーセントの量で用いられる。ポリアミ

ド酸結合の理論的な最大数は、用いられている二酸無水物のモル数によって容易に算定される。

これらの閉環剤は、反応媒体として使用する有機液体の除去もし

くは次の反応の前またはその間に添加することができる。先駆物質溶液と閉環剤とを混合する温度は、ポリアミド酸溶液のゲル化または粘度の急激な上昇を最小にするために、-20°C～140°Cが都合よく、より好ましくは-20°C～50°C、もっとも好ましくは-20°C～15°Cである。使用する場合には、閉環剤はそのまままでポリアミド酸溶液中に添加することができるけれども、好ましくは溶液として添加し、好ましくはポリアミド酸溶液と相溶性の有機液体中の5～50重量パーセント溶液として添加する。好ましくは、閉環剤の溶液はポリアミド酸溶液に用いられるものと同じ溶媒を使用して調製される。

まず先駆溶液を希望の形状に成形し、造形した製品を、閉環剤の溶液に、一般的に、少なくとも約30秒であるけれども約30分未満の間、接触させることができる。一般に、ひとたび先駆物質溶液が閉環剤と接触すると、温度に依存する転化速度においてアミド酸結合のイミド結合への転化が始まる。

P I B O 製品の調製において、充填剤、顔料、カーボンブラック、導電性金属粒子、研磨剤および潤滑ポリマーのような添加剤を、しばしば都合よく用いることができる。従来からある添加剤を使用することができ、添加剤の混和方法は重要ではない。それらは、造形される製品の調製の前に、都合よく添加することができる。

単独または添加剤を含む先駆物質溶液は、多くの異なる支持体上にあらゆる通常の技術（ナイフ塗布、ロール塗布、浸漬塗布、はけ塗りもしくは噴霧塗布）を用いて適用することができる。P I B O ポリマーが固体の形態で合成される場合、添加剤は、造形される製品の調製の前に、溶液中に添加することができる。

一般的に、P I B O が有機液体反応媒体に可溶なままである場合には、閉環剤を先駆物質溶液中に直接添加し、例えば、（もっとも

好ましくは室温（20°C～25°C）であるけれども）50°C以下のわずかに上げた温度

において反応を進行させ、次に、溶媒を揮発させ、熱処理を行うことが好ましい。一般に、生成する P I B O が可溶な場合には、閉環剤は好ましく用いられる。

以下の実施例は、本発明を説明するために示されており、その範囲を制限するとの解釈されるべきではない。この実施例において、特に示さない限り、すべての部および百分率は重量による。

ポリイミド先駆物質の分子量は、間接的ではあるが、その内部粘度によって表す。内部粘度（” I V ”）は下記の式により表される。

$$\eta_{inh} = 1/n (\eta_{rel}) / C$$

ここで、 η_{rel} は相対粘度または t / t_0 。（ここで t はポリイミド先駆物質溶液の流下時間であり、 t_0 は純粋な溶媒の流下時間である）であり、 C はデシリットルあたりのグラム数で表されるポリイミド先駆物質の溶液中の濃度である。 I V の単位はグラムあたりのデシリットル（” d l / g ”）である。一般的に、分子量における増加は、溶液の粘度における増加を伴う。

これらの実施例において、内部粘度は溶液のアリコートを 25.0 ml のメスフラスコに移し、約 0.2 g/dl の溶液濃度になるまで N-メチルピロリジノンで希釈して測定する。溶媒および溶液の流下時間は、ショットトーゲラーテ (Schott-Gerate) の CT 1450/AVS 310 型粘度計を使用して、25°Cにおいて、およそ 0.63 mm の内径を有するウッペローデ粘度測定管中で測定する。

引張特性は ASTM D882 に従って測定する。粘着力はクロスハッチテープ剥離粘着力試験 (Cross-Hatch Tape Peel Adhesion Test) を使用して測定する。この試験においては、外科用の刃を使用して、およそ 1 ミリメートル × 1 ミリメートル (mm) の正方形を 100 個

作る方法により、塗布されているウェーハを評価する。次に、スコッチ (商標。 ScotchTM) の 800 番テープおよびスコッチ (商標) の 600 番テープを使用して、ウェーハからの塗膜の剥離を試みる。4 回の剥離において、各型番のテープで 2 回ずつ実施する。この結果は、正方形 100 個あたりの、テープによって剥離される正方形の数として評価される。数が小さい程、そのフィルムの粘着力は良い。次に、このウェーハを 95°C の水浴中に 1 時間浸し、室温まで冷却した後、この試

験を繰り返す。

実施例1

攪拌装置および凝縮器付きのディーンースターク (Dean-Stark) トランプを備えている三口の 500ml の丸底フラスコ中に、 230ミリリットル (ml) の N, N'-ジメチルアセトアミド (DMA C) および 100ml のトルエンを注いだ。このフラスコを窒素で静かにバージし、 次に、トルエンを留去した。このフラスコ中で室温において攪拌されている溶媒に、 20ml の乾燥 DMA C、 0.70重量パーセントの N-メチルピロリジノン (NMP) を含む 17.729グラム (g) の 2, 6-(4, 4'-ジアミノフェニル)-ベンゾ [1, 2-d : 5, 4-d'] ビスオキサン (51.446mmol) 、 15.695g の 4, 4'-オキシジフタル酸無水物 (50.593 mmol) および 0.167g のマレイン酸無水物 (1.7mmol) を添加した。約68時間後、得られたポリイミド先駆物質は、 1.40dl/g の内部粘度 (I V) (NMP 中、 25°Cにおいて、 0.2g/dl の濃度で測定した) を有していた。

マレイン酸無水物で末端をキャップされている、得られたポリイミド先駆物質の 12.5パーセント溶液を、 清浄な 6インチのむき出しのシリコンウェーハ上に 500毎分回転数 (rpm) で 38秒間の塗布サイクルおよび 6000 rpm で 30秒間のスピンドルサイクルでスピンドルキャストした。次に、 塗布したウェーハを窒素雰囲気中で加熱し、 30°C に 27

分間保ち、 15分間かけて 60°C まで加熱し、 60°C に 15分間保ち、 30分間かけて 225°C まで加熱し、 225°C に 15分間保ち、 次に、 20分間かけて 300°C まで加熱し、 300°C に 1時間保った。次に、 このウェーハを室温まで冷却した。このフィルムをかみそりの刃で評価し、 このウェーハから除いた。フィルムの厚みは 2.7ミクロン (μm) であると測定された。この手法を繰り返したところ、 フィルムの厚みは 2.9ミクロン (μm) であると測定された。スピンドル作業におけるスピンドルサイクルが 7000 rpm で 30秒間であること以外は前記と同じ手法をさらに 2 回繰り返した。この方法で調製した 2 つの試料のフィルム厚みは、 各々 $2.6 \mu\text{m}$ および $2.5 \mu\text{m}$ であった。このフィルムは、 37.3Ksi の引張強さ、 1.28Msi の引張弾性率および 16.2パーセントの伸びを示した。

およそ 1.8ミクロンの高さ、18ミクロン～1000ミクロンの幅のアルミニウム構造を有する 4インチの酸化シリコンウェーハを調製した。先駆物質溶液のスピニ塗布の前に、このように調製したウェーハを15分間にわたって酸素でプラズマ洗浄し、堆積物を水で3回すすいだ。次に、このウェーハを空気中でスピニ乾燥した。次に、3-アミノプロピルトリエトキシシランの定着剤をこのウェーハ上にスピニ塗布した。次に、500rpm で 3秒間の塗布サイクルおよび1500rpm で30秒間のスピニサイクルを使用して、先駆物質溶液をこのウェーハ上にスピニ塗布した。

次に、塗布したウェーハを窒素雰囲気下で加熱し、30°Cに27分間保ち、15分間かけて60°Cまで加熱し、60°Cに15分間保ち、30分間かけて 225°Cまで加熱し、25°Cに15分間保ち、次に、20分間かけて 300°Cまで加熱し、300°Cに1時間保つことにより、ポリイミド先駆物質を硬化させた。次に、このウェーハを室温まで冷却した。このフィルム厚みは9.23 μm であると測定された。

前記アルミニウム構造の形状およびこのウェーハ上のPIBOの平坦化の度合いまたは平坦化比は、プロフィロメーターを使用して測定した。この結果を以下の表に要約する。

アルミニウム幅 底部／頂部 (μm)	アルミニウム 段階高さ (μm)	フィルム 段階高さ (μm)	平坦化比
18／2	0.910	0.320	0.648
18／2	1.010	0.48	0.525
24／2	1.705	0.89	0.478
46／20	1.825	1.475	0.192
114／90	1.825	1.585	0.132
330／304	1.820	1.625	0.107
1010／990	1.815	1.695	0.066

実施例2

実施例1の技術を使用して、59.9mlのN-メチルピロリジノン（NMP）および25mlのトルエン（このトルエンは留去される）および9.185gの5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)-ベンゾオキサゾール（p-DAMBO、40.78mmol）、0.286gのマレイン酸無水物（2.91mmol）および8.577gのピロメリット酸二無水物（PMDA、39.32mmol）のモノマー装入量の初期混合物を使用して、ポリイミド先駆物質を合成した。残留モノマーを10mlの乾燥NMPを用いてすぎ落とした。44時間後、得られたポリアミド酸先駆物質は1.19dL/gの内部粘度（IV）（NMP中、25°Cにおいて、0.2g/dLの濃度で測定した）を有していた。

フラスコを10分間氷冷し、次に、冷却しながら、アスピレーターによる減圧を使用して45分間ガス抜きをした。このフラスコを窒素

を使用して大気圧に戻し、攪拌下、冷却されているポリアミド酸溶液中に、12.2mlのNMP、8.13mlの無水酢酸（AA、86.2mmol）および2.16mlの3-ピコリン（3-P、22.2mmol）を3分間以上かけて滴下添加した。この溶液を5分間攪拌した後、アスピレーターによる減圧を使用して17分間ガス抜きをした。このフラスコを窒素を使用して大気圧に戻した。

得られた溶液（MAでキャップされているp-DAMBOおよびPMDAのポリアミド酸の約17.5重量パーセントNMP溶液）を、0.015インチのギャップを有するドクターブレードで、清浄なガラス板上にキャストした。このフィルムを、空気循環炉中で100°Cにおいて40分間加熱した。このフィルムをガラスからはがし、アルミニウム製の枠に固定した。次に、このフィルムを窒素雰囲気中で加熱し、30°Cに27分間保ち、15分間かけて60°Cまで加熱し、60°Cに15分間保ち、30分間かけて225°Cまで加熱し、225°Cに30分間保ち、次に、20分間かけて300°Cまで加熱し、300°Cに120分間保ち、次に、周囲温度まで冷却した。このフィルムは、35.25Ksiの引張強さ、1.41Msiの引張弾性率および4.5パーセントの伸びを示した。

実施例3

初期モノマー供給量が9.180gのp-DAMBO（40.76mmol）、0.307gの

MA (3.14mmol) および 8.548g の PMDA (39.19 mmol) から成り、生成する先駆物質溶液を 8.4ml の NMP で希釈すること以外は実施例 2 で使用したものと同じ技術を使用して、ポリイミド先駆物質を合成し、フィルムとしてキャストし、硬化させる前に、20.0ml の NMP、8.11ml の AA (86.0mmol) および 2.15ml の 3-P (22.1mmol) と反応させた。このポリイミド先駆物質は、1.29dL/g の内部粘度 (IV) (NMP 中、25°Cにおいて、0.2g/dL の濃度で測定した) を有していた。

硬化したフィルムは 36.60Ksi の引張強さ、1.42Msi の引張弾性率および 5.6 パーセントの伸びを示した。

実施例 4

実施例 1 の技術を使用して、149.9ml の乾燥 NMP (トルエンは用いず、蒸留段階は無い) の溶媒液体反応希釈剤中の 17.420g の p-DAMBO (77.336mmol) 、2.304g のアミノベンゾシクロブテン (19.33mmol) および 18.977g の PMDA (87.003mmol) からポリイミド先駆物質を合成した。44 時間の反応時間後、溶液全体としての粘度 (5.0 rpm の速度の cp40 番スピンドルを使用して、25°Cにおいて、ブルックフィールド型 DV-II+ 粘度計で測定した) は 3705 センチポアズであった。この時、得られたポリアミド酸先駆物質は、0.56dL/g の内部粘度 (IV) (NMP 中、25°Cにおいて、0.2g/dL の濃度で測定した) を有していた。

アルミニウム構造を有する 4 インチの酸化シリコンウェーハを標準的な手法によって調製した。このウェーハ上のアルミニウム構造の高さは約 1.9 ミクロンであり、それらの幅は 3.3 ミクロン～1000 ミクロンにわたった。このウェーハを 15 分間にわたって酸素でプラズマ洗浄し、堆積物を水で 3 回すすぎとり、次に、空気中でスピinn 乾燥した。次に、このウェーハ上に定着剤をスピinn 塗布した。次に、スピinn キャスター中で、500 rpm で 10 秒間の塗布サイクルおよび 3900 rpm で 30 秒間のスピinn サイクルを使用して、先駆物質溶液をスピinn 塗布した。塗布したウェーハを、初期温度が 60°C ではなく 80°C であること以外は実施例 1 と同じ加熱スケジュールに付した。

ウェーハ上の PIBO フィルムの厚みは 3.8 μm であった。アルミニウム構造

の形状およびこの構造上のP I B Oの平坦化の度合いまたは平坦化比は、プロフイロメーターを使用して測定した。この結果を以下の表に要約する。

アルミニウム 幅 (μ m)	アルミニウム 段階高さ (μ m)	フィルム 段階高さ (μ m)	平坦化比
4	1.850	0.915	0.505
11	1.870	1.270	0.321
32	1.875	1.390	0.259
100	1.875	1.505	0.197
320	1.875	1.740	0.072
1000	1.860	1.805	0.030

実施例5

実施例4と同じ技術を使用して、104.2mlの乾燥NMP中の19.400gのp-D AMBO (86.127mmol)、3.378gのMA (34.45mmol)、15.029gのPMDA (68.901mmol)からポリイミド先駆物質を合成した。得られた先駆物質は、0.309dL/gの内部粘度 (IV) (NMP中、25°Cにおいて、0.2g/dLの濃度で測定した)を有していた。

実施例4と同じ技術を使用して、スピンドルキャスター中で、500rpmで15秒間の塗布サイクルおよび4600rpmで30秒間のスピンドルサイクルを使用して、4インチの酸化シリコンウェーハ (高さが約1.9ミクロンであり、幅が3.3ミクロン～1000ミクロンにわたるアルミニウム構造を有する)を先駆物質溶液を使用して塗布した。次に、塗布したウェーハを窒素雰囲気中で加熱し、30°Cに27分間保ち、15分間かけて80°Cまで加熱し、80°Cに15分間保ち、30分間かけて225°Cまで加熱し、225°Cに15分間保ち、次に、20分間かけて300°Cまで加熱し、300°Cに1時間保った。次に、このウェーハを室温まで冷却した。

このウェーハ上に得られたP I B O塗膜の厚みは4.175ミクロン

であった。アルミニウム構造の形状およびこの構造上のP I B Oの平坦化の度合

いまたは平坦化比は、プロフィロメーターを使用して測定した。この結果を以下の表に要約する。この塗膜中には、少量の粒状物が認められた。

アルミニウム幅 底部／頂部 (μm)	アルミニウム 段階高さ (μm)	フィルム 段階高さ (μm)	平坦化比
26/2	1.670	0.815	0.555
30/6	1.930	1.260	0.356
54/22	1.985	1.525	0.225
120/92	1.995	1.720	0.132
335/310	2.005	2.010	-0.008
1030/1000	2.010	2.030	-0.014

実施例6

実施例1の方法を使用して、25.0mlのN-メチルピロリジノン（10mlのトルエンの留去により乾燥した）中の2.320gのp-DAMBO（10.30mmol）、0.040gのMA（0.40mmol）および2.203gのPMDA（10.10mmol）からポリイミド先駆物質を合成し、これは1.80dL/gの内部粘度（IV）（NMP中、25°Cにおいて、0.2g/dLの濃度で測定した）を示した。この溶液全体としての粘度は、25°Cにおいて、1.0rpmの速度のcp51番スピンドルを有するブルックフィールド型DV-II+粘度計により、125,950センチポアズであると測定された。0.030インチのギャップを有するドクターブレードで、清浄なガラス板上にキャストした後、このフィルムを、空気循環炉中で100°Cにおいて60分間加熱し、炉から取り出した。炉を225°Cまで温め、この支持されているフィルムをこの炉の中に約10分間

置き、このフィルムをガラスから除いた。この脆いフィルムは約2ミル（mils）の厚みを有していた（この特定のポリマーおよびこれらの加工条件の場合、実用には厚すぎた）。

実施例7

実施例2の技術を使用して、149.5mlのNMP（20mlのトルエンの留去により乾燥した）中の13.853gのp-DAMBO（61.500mmol）、0.119gのMA（1.

22mmol) および 13.282g の PMDA (60.892mmol) からポリイミド先駆物質を合成した。得られた先駆物質は 1.80dL/g の内部粘度 (IV) (NMP 中、25°Cにおいて、0.2g/dL の濃度で測定した) を有していた。25°Cにおいて、1.0rpm の速度の cp51 番スピンドルを有するブルックフィールド型 DV-II+ 粘度計によって測定したこの溶液全体としての粘度は、105,900 センチポアズであった。

得られた先駆物質溶液を、35.2mL の NMP の溶液として滴下添加した 12.2mL の無水酢酸 (0.129mmol) および 3.2mL の 3-ピコリン (33mmol) と、実施例 2 の技術を使用して反応させた。

この溶液を、0.040インチのギャップを有するドクターブレードで、清浄なガラス板上にキャストし、30分ごとに 90° ずつ回転させながら、空気循環炉中で、80°Cにおいて 90 分間加熱した。このフィルムを炉から取り出し、枠に固定した。炉を 225°Cまで温め、このフィルムをこの炉の中に約 50 分間置いた。次に、炉の温度を 20 分間かけて 300°Cまで上げ、300°Cに 2 時間保った。次に、枠に固定したフィルムを、窒素雰囲気中で、30 分間かけて 400°Cまで加熱し、400°Cに 2 時間保った。次に、このフィルムを室温まで冷却した。このフィルムは 49.8 μm の厚みを有していた。このフィルムは、約 55.65Ksi の引張強さ、約 1.28Msi の引張弾性率および約 19.2 パーセントの伸びを示した。

実施例 8

攪拌装置を備えている三口の 250mL の丸底フラスコ中に、20.423g の 5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)-ベンゾオキサゾール (90.669mmol)、2.540g のマレイン酸無水物 (25.91mmol)、16.952g のピロメリット酸二無水物 (77.716mmol) および 90.0mL の乾燥 NMP を注いだ。このフラスコを窒素で静かにページした。この混合物を、さらに 9.4mL の NMP で希釈した。44 時間後、得られたポリイミド先駆物質は、0.340dL/g の内部粘度 (IV) (NMP 中、25°Cにおいて、0.2g/dL の濃度で測定した) を有していた。7.7mL の乾燥 NMP を添加して、この溶液をさらに希釈した。得られた溶液の粘度は、25°Cにおいて、2.5rpm の速度の cp40 番スピンドルを有するブルックフィールド型 DV-II+ 粘度計により、5876 センチポアズであると測定された。

およそ 1.9ミクロンの高さ、 3.3ミクロン～1000ミクロンの幅のアルミニウム構造を有する 4インチの酸化シリコンウェーハを15分間にわたって酸素で使用して、前記ポリイミド先駆物質溶液をこのウェーハ上にスピンドル塗布した。次に、塗布したウェーハを窒素雰囲気下で加熱し、30°Cに27分間保ち、15分間かけて80°Cまで加熱し、80°Cに15分間保ち、30分間かけて 225°Cまで加熱し、225°Cに15分間保ち、20分間かけプラズマ洗浄し、堆積物を水で3回すすいだ。次に、このウェーハを空气中でスピンドル乾燥し、次に、このウェーハ上に定着剤をスピンドル塗布した。スピンドルキャスター中で、500rpmで10秒間の塗布サイクルおよび5950rpmで30秒間のスピンドルサイクルをて 300°Cまで加熱し、300°Cに60分間保つことにより、このPAA塗布ウェーハをPIBOに転化させ、次に、室温まで冷却した。

得られたPIBO塗膜の厚みは約 4.085ミクロンであった。前記アルミニウム構造の形状およびこの構造上のPIBOの平坦化の度

合いまして平坦化比は、プロフィロメーターを使用して測定した。この結果を以下の表に要約する。この塗膜中には、少量の粒状物が認められた。

アルミニウム幅 底部／頂部 (μm)	アルミニウム 段階高さ (μm)	フィルム 段階高さ (μm)	平坦化比
13／1	1.525	0.380	0.793
26／2	1.570	0.700	0.585
32／4	1.865	1.170	0.373
54／22	1.945	1.485	0.236
125／90	1.950	1.650	0.149
340／305	1.950	1.960	-0.003
1030／1000	1.940	1.925	0.006

実施例9

実施例2の技術を使用して、650mlのDMAcおよび130mlのトルエン（このトルエンはモノマーの添加の前に留去される）中の溶液としての、46.042g の2

, 6-(4, 4'-ジアミノフェニル)-ベンゾ[1, 2-d: 5, 4-d']ビスオキサゾール(0.13376mol)(0.54重量パーセントのNMPを含む)、0.434gのマレイン酸無水物(4.43mmol)および40.807gの4, 4'-オキシジフタル酸二無水物(0.13154mmol)から、ポリアミド酸を合成した。約68時間後、得られたポリイミド先駆物質は、1.37d₁/gの内部粘度(I V)(NMP中、25°Cにおいて、0.2g/d₁の濃度で測定した)を有していた。

この溶液の53.12gを、2.01mlの無水酢酸および0.53mlの3-ピコリン(4.9mlのDMA C中の溶液として添加した)と、実施例2

の技術を使用して反応させた。

得られた溶液を、0.010インチのギャップを有するドクターブレードで、清浄なガラス板上にキャストした。このフィルムを、空気循環炉中で、60°Cにおいて30分間加熱し、次に、ガラスからはがし、アルミニウム製の枠に固定した。次に、このフィルムを、空気循環炉中で225°Cまで加熱し、225°Cに15分間保ち、20分間かけて300°Cまで加熱し、300°Cに60分間保った。次に、枠に固定したフィルムを、窒素雰囲気中で、30°Cに27分間保ち、75分間かけて350°Cまで加熱し、350°Cに120分間保ち、次に、周囲温度まで冷却した。得られたフィルムの厚みは8.8μmであった。

実施例10

実施例2の技術を使用して、100mlのN, N'-ジメチルアセトアミド(DMA C)および20mlのトルエン(このトルエンはモノマーの添加の前に留去される)中の9.866gのp-DAMBO(43.80mmol)、0.094gのMA(0.094mmol)および9.449gのPMDA(43.32mmol)からポリイミド先駆物質を合成し、残留モノマーを17.4mlの乾燥DMA Cですすいだ。44時間後、得られたポリアミド酸先駆物質は2.34d₁/gの内部粘度(I V)(NMP中、25°Cにおいて、0.2g/d₁の濃度で測定した)を有していた。

得られたポリイミド先駆物質を、8.66mlの無水酢酸(91.8mmol)および2.28mlの3-ピコリン(23.4mmol)(21.0mlのDMA C中の溶液として氷冷されている溶液中に添加した)と反応させた。この溶液を4.0分間攪拌し、次に、アスピレ

ーターによる減圧を使用して15.0分間ガス抜きをした。このフラスコを窒素を使用して大気圧に戻し、この溶液を、0.040インチのギャップを有するドクターブレード（12インチ幅）で、清浄なガラス板上にキャストした。このフィルムを、空気循環炉中で60°Cにおいて2時間加熱した。このフ

ィルムをガラスからはがし、アルミニウム製の枠に固定した。枠に固定したフィルムを、空気循環炉中で、225°Cで50分間加熱し、次に、20分間かけて300°Cまで加熱し、300°Cに2時間保ち、次に、室温まで冷却した。次に、このフィルムを、窒素雰囲気中で、400°Cで2時間熱処理した。

このフィルムは、45.2Ksiの引張強さ、1.36Msiの引張弾性率および12.6パーセントの伸びを示した。

実施例11

実施例2の技術を使用して、1983mlのNMPおよび100mlのトルエン（このトルエンはモノマーの添加の前に留去される）中に溶解した142.000gのp-DA MBO（0.63041mol）、1.359gのMA（0.01386mol）および135.993gのPMDA（0.62348mol）からポリイミド先駆物質を合成した。68時間後、得られたポリイミド先駆物質は、2.39d1/gの内部粘度（IV）（NMP中、25°Cにおいて、0.2g/dlの濃度で測定した）を有しており、1.0rpmの速度のcp51番スピンドルを有するブルックフィールド型DV-II+粘度計によって測定したこの溶液全体としての粘度は、117,800センチポアズであった。

得られた溶液を、0.040インチのギャップを有する15インチのドクターブレードで、清浄なガラス板上にキャストした。このフィルムを、空気循環炉中で100°Cにおいて90分間加熱した。このフィルムをガラスからはがし、アルミニウム製の枠に固定した。枠に固定したフィルムを、空気循環炉中で、120°Cで30分間、225°Cで10分間、400°Cで10分間加熱し、次に、室温まで冷却した。得られたフィルムは、42.9Ksiの引張強さ、1.51Msiの引張弾性率および7.6パーセントの伸びを有していた。

比較用実施例A

20mlのNMPおよび10mlのトルエン（このトルエンはモノマーの添加の前に留去され、フラスコは窒素でパージされる）中の 3.400g の p-DAMBO (15.09mmol) 、 0.407g のフタル酸無水物 (2.74mmolの一官能価の末端-キャッピング剤) および 6.096g の 2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物 (13.72mmol) からポリイミド先駆物質を合成し、残留モノマーを 2.4mlの乾燥N-メチルピロリジノン (NMP) ですすぎ落とした。約22時間後、得られたポリイミド先駆物質は、0.39d1/gの内部粘度 (IV) (NMP中、25°Cにおいて、0.2g/dlの濃度で測定した) を有していた。得られた溶液は、6.2mlのNMPの添加によってさらに希釈した。

この反応生成物を、4.22mlの無水酢酸および1.08mlの3-ピコリン (12.8mlのNMP中の溶液として添加した) と反応させた。この混合物を室温まで温め、室温に約72時間保った。得られた生成物を脱イオン水中に沈殿させ、新たな脱イオン水で数回洗净し、濾過により採取し、50°Cのバキュームオーブン中で乾燥し、8.38g の恒量を得た。この化学的にイミド化した生成物の内部粘度 (IV) は、NMP中、25°Cにおいて、0.2g/dlの濃度で測定した場合に、0.34d1/gであった。

得られた単離固体を21.1mlのNMPに再溶解した。得られた溶液を、0.015インチのギャップを有するドクターブレードで、清浄なシリル化パイレックス（商標。PyrexTM）ガラス板上にキャストした。このフィルムを、空気循環炉中で100°Cにおいて1時間加熱した。次に、このフィルムを、空気循環炉中で、20分間かけて225°Cまで加熱し、20分間かけて300°Cまで加熱し、300°Cに1時間保った。この支持されているフィルムを、その支持体であるガラス板上で冷却したところ、冷却中に割れて、小片となった。

比較用実施例B

比較用実施例Aの技術を使用して、20mlのNMPおよび10mlのトルエン（このトルエンはモノマーの添加の前に留去され、フラスコは窒素でパージされる）中の 3.400g の p-DAMBO (15.09mmol) 、 0.279g のフタル酸無水物 (1.89mmolの一官能価の末端-キャッピング剤) および 6.287g の 2, 2-ビス (3,

4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物(14.15mmol)からポリイミド先駆物質を合成し、残留モノマーを2.3mlの乾燥N-メチルピロリジノン(NMP)ですすぎ落とした。

約22時間後、得られたポリイミド先駆物質は、0.484dl/gの内部粘度(I.V)(NMP中、25°Cにおいて、0.2g/dlの濃度で測定した)を有していた。得られた溶液は、10.1mlのNMPの添加によってさらに希釈した。

得られた先駆物質を、4.22mlの無水酢酸および1.08mlの3-ピコリン(12.8mlのNMP中の溶液として添加した)と反応させ、室温に48時間保った。この生成物を脱イオン水中に沈殿させ、新たな脱イオン水で数回すすぎ、濾過により採取し、50°Cのバキュームオーブン中で乾燥し、8.61gの恒量を得た。この化学的にイミド化した生成物の内部粘度(I.V)は、NMP中、25°Cにおいて、0.2g/dlの濃度で測定した場合に、0.438dl/gであった。

この化学的にイミド化した生成物を、24.8mlのNMPに溶解し、0.015インチのギャップを有するドクターブレードで、清浄なシリル化パイレックス(商標PyrexTM)ガラス板上にキャストした。このフィルムを、空気循環炉中で100°Cにおいて1時間加熱した。次に、このフィルムを、空気循環炉中で、20分間かけて225°Cまで加熱し、20分間かけて300°Cまで加熱し、300°Cに1時間保った。この支持されているフィルムを、その支持体であるガラス板上で冷

却したけれども、割れて小片とはならなかつた。しかしながら、得られたフィルムは脆かつた。

実施例12

攪拌装置および凝縮器付きのディーン-スターク(Dean-Stark)トラップを備えている三口の2000mlの丸底フラスコ中に、417.5mlのN-メチルピロリジノンおよび30mlのトルエンを注いだ。このフラスコを窒素で静かにパージし、次に、トルエンを留去した。室温まで冷却した後、このフラスコを窒素で正圧に保ちながら、このフラスコ中に812.5mlの無水テトラヒドロフランを添加した。攪拌下、室温の有機液体反応媒体中に、73.744gの5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール(0.32752mol)、70.652gのピロメリット酸二無水

物（0.32391mol）、0.706gのマレイン酸無水物（7.20mmol）および20mlの無水N-メチルピロリジノンを添加した。約68時間後、得られたポリイミド先駆物質は、2.41dl/gの内部粘度（IV）（NMP中、25°Cにおいて、0.2g/dlの濃度で測定した）を有していた。

実施例13

攪拌装置および凝縮器付きのディーン-スターク（Dean-Stark）トラップを備えている三口の100mlの丸底フラスコ中に、22.5mlのN-メチルピロリジノンおよび32.5mlのトルエンを注いだ。このフラスコを窒素で静かにバージし、次に、10mlのトルエンを留去した。室温まで冷却した後、このフラスコを窒素で正圧に保った。攪拌下、室温の有機液体反応媒体中に、2.961gの5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール（13.14mmol）、2.836gのピロメリット酸二無水物（13.00mmol）および0.028gのマレイン酸無水物（0.29mmol）を添加した。約44時間後、得られたポリイミド先駆物質は、2.54dl/gの内部粘度（IV）（NMP中、25°C

において、0.2g/dlの濃度で測定した）を有していた。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 96/05715

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08G73/10 C08G73/22		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO,A,96 13541 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 9 May 1996 see claims 1-29	1-24
A	WO,A,92 01678 (DAYCHEM LABORATORIES) 6 February 1992 see claims 4,5	1-24
A	EP,A,0 355 927 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI) 28 February 1990 see claim 1	1-24
A	EP,A,0 393 826 (HOECHST CELANESE CORPORATION) 24 October 1990 see claim 11	1-24
	-----	-----
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>'E' earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>'L' document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>'A.' document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
1 August 1996	12.08.96	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 3818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer Glanddier, A	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members:

International Application No
PCT/US 96/05715

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A-9613541	09-05-96	NONE		
-----	-----	-----	-----	-----
WO-A-9201678	06-02-92	US-A-	5173561	22-12-92
-----	-----	-----	-----	-----
EP-A-355927	28-02-90	CA-A- DE-D- JP-A- JP-A-	1335817 68919453 2153934 2251584	06-06-95 05-01-95 13-06-90 09-10-90
-----	-----	-----	-----	-----
EP-A-393826	24-10-90	US-A- CA-A- DE-D- JP-A- US-A-	4980447 2010772 69026297 3200838 5071948	25-12-90 09-09-90 09-05-96 02-09-91 10-12-91
-----	-----	-----	-----	-----

フロントページの続き

(81) 指定国 E P (A T, B E, C H, D E,
D K, E S, F I, F R, G B, G R, I E, I T, L
U, M C, N L, P T, S E), O A (B F, B J, C F
, C G, C I, C M, G A, G N, M L, M R, N E,
S N, T D, T G), A P (K E, L S, M W, S D, S
Z, U G), U A (A M, A Z, B Y, K G, K Z, M D
, R U, T J, T M), A L, A M, A T, A U, A Z
, B B, B G, B R, B Y, C A, C H, C N, C Z,
D E, D K, E E, E S, F I, G B, G E, H U, I
S, J P, K E, K G, K R, K Z, L K, L R, L S
, L T, L U, L V, M D, M G, M K, M N, M W,
M X, N O, N Z, P L, P T, R O, R U, S D, S
E, S G, S I, S K, T J, T M, T R, T T, U A
, U G, U Z